

liegen demnach nur schwache elektrostatische Bindungen vor. Im Einklang damit fasern die Kristallnadeln leicht längs [001] auf.

Ein Bauprinzip mit kristallographisch eindeutig unterscheidbaren Pt^{II} und Pt^{IV} wurde damit erstmals röntgenographisch nachgewiesen. Bisher war nur aus dem Ergebnis magnetischer Messungen an PdF_3 ein Aufbau $\text{Pd}^{II}\text{Pd}^{IV}\text{F}_6$ vermutet worden^[3]. Unter Annahme von dsp^2 - bzw. d^2sp^3 -Bindungs-hybridnen am Pt^{II} bzw. Pt^{IV} wird das Fehlen von ungepaarten d-Elektronen verständlich. Damit übereinstimmend wurde ein schwacher, temperaturunabhängiger Paramagnetismus $\chi_m^{\text{korr}} = +280 \cdot 10^{-6} \text{ e.m.u.}$ gemessen.

Eingegangen am 26. Juni 1969 [Z 43]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Thiele und Dipl.-Chem. P. Woditsch
Institut für Anorganische Chemie I
der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Fahrstraße 17

- [1] K. Brodersen, G. Thiele u. B. Holle, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
[2] K. Brodersen, G. Thiele u. H. G. v. Schnerring, Z. anorg. allg. Chem. 337, 120 (1965).
[3] N. Bartlett u. P. R. Rao, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 393.

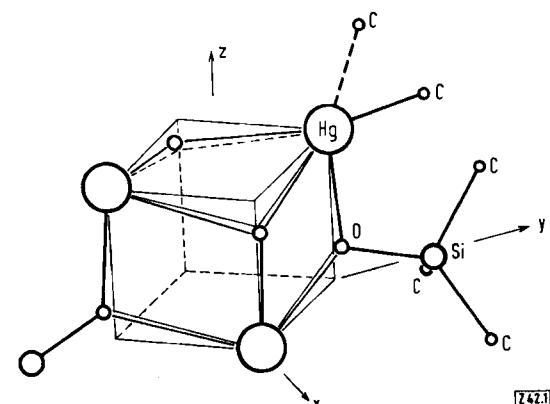
Kristallstruktur von Methyltrimethylsiloxyquecksilber

Von G. Dittmar und E. Hellner [*]

Im Gegensatz zu den analogen Verbindungen des Zinks und Cadmiums, die in Benzol tetramer vorliegen^[1], ist $\text{CH}_3\text{HgO-Si}(\text{CH}_3)_3$ (1) darin monomer^[2]. Für $[\text{CH}_3\text{MOSi}(\text{CH}_3)_3]_4$, M = Zn, Cd, wurde eine Cubanstruktur vorgeschlagen. Die Kristallstrukturanalyse ergab für (1) ebenfalls eine cubanähnliche Struktur. Alle diese Substanzen sind luft-, feuchtigkeits- und röntgenempfindlich.

Kristalle von (1) wurden in Glaskapillaren eingeschmolzen und die Intensitäten von 280 Reflexen aus Weissenberg-Aufnahmen visuell geschätzt; eine Absorptionskorrektur konnte nicht vorgenommen werden. Die tetragonale Elementarzelle, Raumgruppe $\text{P}4_2/\text{nmc}$, mit $a_0 = 13.190 \pm 0.002$, $b_0 = 13.190 \pm 0.002$, $c_0 = 9.798 \pm 0.005 \text{ \AA}$ enthält acht Formeleinheiten. $d_{\text{exp}} = 2.37$, $d_{\text{exp}} = 2.21 \text{ g cm}^{-3}$.

Die Struktur wurde nach der Schweratom-Methode mit einer Pattersonsynthese, vier Fouriersynthesen und achtzehn Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Der R-Wert beträgt unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren bei Einschluß unbeobachteter Intensitäten 0.250 (0.209 für beobachtete Intensitäten allein).



Atomkoordinaten:

Atom	Hg	Si	O	$\text{C}^{1,1}$	$\text{C}^{1,2}$	$\frac{1}{2}\text{C}^2$
x	0.2500	0.250	0.250	0.25	0.37 ± 1	0.38 ± 2
y	0.3899 ± 4	0.510 ± 3	0.389 ± 8	0.61 ± 2	0.54 ± 2	0.47 ± 3
z	0.3848 ± 8	0.110 ± 8	0.170 ± 24	0.25 ± 3	0.01 ± 1	0.46 ± 4

Die Hg-Atome bilden ein reguläres Tetraeder um die 4-Achse mit der Kantenlänge 3.71 Å, die O-Atome ein verzerrtes Tetraeder der entgegengesetzten Orientierung mit einem Hg—O-Bindungsabstand von 2.11 Å. Aus dem beträchtlichen anisotropen Temperaturfaktor des O-Atoms in der Hg—O-Bindungsrichtung parallel der c-Achse geht hervor, daß die Struktur einen Übergang von einer Zusammensetzungslagerung von vier einzelnen Molekülen (1) um die 4-Achse zur idealen Cubanstruktur darstellt. Die Si—O-Bindung ist auf den Mittelpunkt des Hg-Tetraeders gerichtet.

In der Spiegelebene der Raumgruppe parallel liegen zwei Methylgruppen, die jeweils mit Hg oder Si verknüpft sind. Schwache Reflexe der hhl-Gruppe mit $l = 2n+1$ zeigen an, daß die CH_3 -Gruppe am Hg nicht ideal in der Spiegelebene liegt. Eine Fouriersynthese und Intensitätsberechnung in der Untergruppe $\text{P}4_2/n$ ergibt zwei Lagen für diese CH_3 -Gruppe, die symmetrisch zur Spiegelebene und statistisch besetzt sind.

Kristallstruktur von Methyltrimethylsiloxyquecksilber.

Bindungsabstände und -winkel

	(Å)	(°)
Hg—O	2.11 ± 0.2	112 ± 8
Hg—C	2.09 ± 0.4	115 ± 6
Si—O	1.61 ± 0.1	105 ± 7
Si—C	1.83 ± 0.4	
	1.86 ± 0.4	

Abstände und Winkel zwischen den Molekülen

	(Å)	(°)
Hg—Hg	3.71 ± 0.007	60.0 ± 0.3
O—O	3.90 ± 0.20	76 ± 6
	3.14 ± 0.42	99 ± 6
Hg—O	2.75 ± 0.20	85 ± 6
		81 ± 6
		91 ± 3

Eingegangen am 23. Juni 1969 [Z 42]

[*] Dipl.-Chem. G. Dittmar und Prof. Dr. E. Hellner
Mineralogisches Institut der Universität
355 Marburg/Lahn, Deutschhausstraße 10

- [1] F. Schindler, H. Schmidbaur u. U. Krüger, Angew. Chem. 77, 865 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 876 (1965).
[2] H. Schmidbaur u. F. Schindler, Angew. Chem. 77, 865 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 876 (1965).

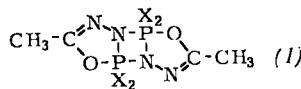
Dimere 1,3,4,2-Oxadiazaza-P^V-phosphole, zehngliedrige Tricyclen mit pentakoordiniertem Phosphor als Brückenkopf^[1]

Von J. Ebeling und A. Schmidpeter [*]

Acetohydrazid reagiert mit Trichlorphosphoranen unter Eliminierung von 3 mol HCl. Die Reaktionsprodukte (vgl. Tabelle) entsprechen der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{OPX}_2$ und sind farblose Kristalle, die sich auch in unpolaren Solventien leicht lösen und im Vakuum sublimieren lassen. Sie sind thermisch beständig und oxidationsunempfindlich, was gegen eine Formulierung als Acetyl-phosphino-diimine spricht; überdies zeigen sie osmometrisch wie massenspektrometrisch das doppelte Molekulargewicht. Unter den möglichen Strukturisomeren entscheiden die Kernresonanzspektren eindeutig für Formel (1)^[2]: Die hohe positive ^{31}P -Verschiebung läßt sich nur auf fünfachsig koordinierten Phosphor, die Multiplettstruktur des ^1H -NMR-Signals in den Fällen $\text{X} = \text{CH}_3$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nur auf ein $\text{H}_n\text{PP}'\text{H}'_n$ -Spinsystem mit nicht weit voneinander entfernten Phosphoratomen zurückführen.

Die Verbindungen (1) sind als Produkt einer Phosphazendimerisierung aufzufassen. Die Dimerisierung eines Phosphazens zum 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin-Ring ist zwar grundsätzlich bekannt, bisher aber nur bei Iminotrihalogenophosphoranen mit stark basischem und sterisch nicht anspruchs-

voll substituiertem Iminstickstoff^[3]; Phosphazene kennt man nur monomer. Deshalb ist die Dimerisierung eines intermediär entstehenden Oxadiaza-P^V-phosphols zumindest in den Fällen $\mathbf{X} = \text{CH}_3$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ unerwartet und offenbar mit der Bindung des Phosphors in einen kleinen Ring in Zusammenhang zu bringen. Sie erfordert im Oxadiazaphosphol einen OPN-Winkel nahe 90° , der nur am pentakoordinierten Phosphor(v) zwanglos möglich ist. Cyclophosphazene mit sechs und mehr Ringgliedern zeigen keine Assoziations-tendenz.



Verbindung	(1a)	(1b)	(1c)
\mathbf{X}	Cl	CH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
Zers.-Pkt. (°C)	150	180	153
Mol.-Gew. ber.		264.2	380.4
gef. [a]		264	380
$\delta^1\text{H}(\text{CCH}_3)$ (ppm) [b]	— 2.12 [c]	— 1.77	— 1.85
$\delta^1\text{H}(\mathbf{X})$ (ppm) [b]	0.9		
$\delta^1\text{H}(\mathbf{X})$ (ppm) [b]		— 1.68[d]	2.55[d]
$\delta^1\text{H}(\mathbf{X})$ (Hz)		14.4	13.5
$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) [e]	— 52.7	+42.5	+40.5

[a] Molekülion im Massenspektrum; aufgenommen von Herrn Dr. H. Seidl.

[b] In CCl_4 gegen TMS als internen Standard.

[c] Pseudotripllett; als Kopplungskonstante ist $|J_{\text{POCCH}} + J_{\text{PNNCCH}}|$ angegeben.

[d] Multiplett; als Kopplungskonstante ist bei (1b) $|J_{\text{PCH}} + J_{\text{PNPCH}}|$, bei (1c) $|J_{\text{PNCH}} + J_{\text{PNPNCH}}|$ angegeben.

[e] In CCl_4 gegen 85-proz. H_3PO_4 , extern.

Den Winkelerfordernissen entsprechend, muß sich ein Phosphoratom in (1) sowohl am vier- wie am fünfgliedrigen Ring mit jeweils einer axialen und einer äquatorialen Bindung der trigonalen Bipyramide beteiligen, wobei die fünfgliedrigen Ringe an die längeren (axialen) oder kürzeren (äquatorialen) Seiten des Diazadiphosphetidin-Rechtecks angrenzen können. Nimmt man *trans*-Stellung der beiden äußeren Ringe an, so ergeben sich für (1) zwei Strukturmöglichkeiten, von denen diejenige mit dem elektronegativen Sauerstoff in axialer Position die wahrscheinlichere ist^[4]; sie wird für (1b) und (1c) durch die Äquivalenz der Methylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum bestätigt.

2,2,7,7-Tetrachlor-4,9-dimethyl-3,8-dioxa-1,5,6,10-tetraaza-2,7-diphospha-P^V-tricyclo[5.3.0.0^{2,6}]deca-4,9-dien (Dimeres 2-Dichlor-5-methyl-1,3,4,2-oxadiazaza-P^V-phosphol) (1a)

Äquimolare Mengen PCl_5 und Acetohydrazid reagieren beim innigen Vermischen exotherm unter HCl -Entwicklung und Bildung einer Schmelze. Aus dem glasig erstarrenden Rohprodukt sublimiert bei $120^\circ\text{C}/0.01$ Torr (1a) in Nadeln (Ausb. 52%).

(1b) und (1c)

Zur Lösung von 0.1 mol Acetohydrazid und 0.3 mol Triäthylamin in 120 ml Benzol wird bei 0°C unter Rühren 1 mol Trichlorphosphoran gegeben. Nach 3 Std. bei 0°C und 15 Std. bei 20°C wird Triäthylammoniumchlorid abgetrennt und das Filtrat eingeeignet. (1b) läßt sich bei $130^\circ\text{C}/0.1$ Torr sublimieren, (1c) aus Pentan umkristallisieren (Ausb. 80%).

Eingegangen am 26. Juni 1969 [Z 44]

[*] Dr. J. Ebeling und Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 34. Mitteilung über Phosphazene. — 33. Mitteilung: A. Schmidpeter u. C. Weingand, Angew. Chem. 81, 573 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 615 (1969).

[2] Über ein ähnliches tricyclisches System berichteten M. Becke-Goehring u. M. R. Wolf, Naturwissenschaften 55, 543 (1968).

[3] V. Gutmann, K. Utváry u. M. Bermann, Mh. Chem. 6, 1745 (1966).

[4] R. J. Gillespie, Angew. Chem. 79, 885 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 819 (1967).

Bis(pentadienyl)dinickel

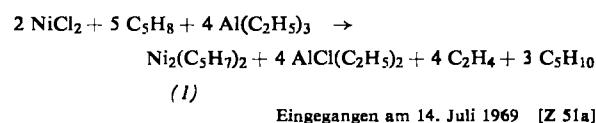
Von R. Rienäcker und H. Yoshiura [*]

Wasserfreies Nickel(II)-chlorid, suspendiert in 1,4-Pentadien, reagiert bei Raumtemperatur mit Triäthylaluminium unter Entwicklung nicht-stöchiometrischer Mengen Äthylen und Abscheidung von Bis(pentadienyl)dinickel (1) in goldgelben Kristallen (Ausbeute 75.6%). Unter ähnlichen Bedingungen wird NiCl_2 in Äther-, Benzol- oder auch Pentan-Suspension mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ zu Nickelmetall reduziert.

Der neuartige Komplex (1), umkristallisiert aus wasserfreiem Pentan (1 g/l), ist schwerlöslich in aprotischen Lösungsmitteln und extrem luftempfindlich. Sein Aufbau ist durch Nickelanalyse (ber. 46.55, gef. 46.0%), Massenspektrum [Molekülion $m/e \approx 250/252$ und 254 ($\text{Ni}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}$), Hauptbruchstückionen $m/e = 67$ (C_5H_7) und 58/60 (Ni)] und Röntgenstrukturanalyse^[1] gesichert. Das IR-Spektrum weist keine freien Doppelbindungen auf, sondern zeigt eine für π -Allyl-Verbindungen typische Absorption bei 1480 cm^{-1} und damit auch eine Analogie zum Spektrum des Bis(pentadienyl)chroms^[2], in dem aber nur ein Metallatom an zwei Pentadienylresten gebunden ist. Die Protonolyse von (1) mit 2-Äthyl-1-hexanol ergibt neben 1-Peten, *cis*- und *trans*-2-Peten im Verhältnis 3:2:14 geringe Mengen 1,3-Pentadien sowie C_{10} -Kohlenwasserstoffe.

Aus (1) erhält man mit Triphenylphosphin in nahezu quantitativer Ausbeute 1,3,7,9-Decatetraen sowie Tetrakis(triphenylphosphin)nickel; die Pentadienyl-Liganden werden bei der Verdrängung verknüpft.

Die Bildungsreaktion von (1) ist offensichtlich komplex: 1,4-Pentadien verliert beim Übergang in Pentadienyl Wasserstoff, der mit überschüssigem 1,4-Pentadien Penten gibt. In der Organoaluminium-Komponente werden Äthylgruppen unter Freisetzung von Äthylen gegen C_5 -Reste ausgetauscht, die bei der Hydrolyse der Mutterlauge als Penten und Pentan gefunden werden. Vermutlich verläuft die Reaktion über Nickelhydride^[3]. Zusammenfassend können wir folgende Bildungsgleichung formulieren:



Eingegangen am 14. Juli 1969 [Z 51a]

[*] Dr. R. Rienäcker und Haruki Yoshiura [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[**] Neue Adresse: Mitsui Petrochemical Industries Ltd.
Wagi/Mura, Kuja/Gun
Yamaguchi/Ken (Japan)

[1] C. Krüger, Angew. Chem. 81, 708 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Nr. 9 (1969).

[2] U. Giannini, E. Pellino u. M. P. Lachi, J. organometallic Chem. 12, 551 (1968).

[3] K. Jonas u. G. Wilke, Angew. Chem. 81, 534 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 519 (1969).

Kristallstruktur des Bis(pentadienyl)dinickel

Von C. Krüger [*]

Bis(pentadienyl)dinickel^[1] kristallisiert in monoklinen Prismen entlang {001}, nach Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen in der Raumgruppe $\text{P}2_1/n$. Die Elementarzelle enthält bei einer berechneten Dichte von 1.804 g cm^{-3} zwei zentrosymmetrische Moleküle.