

liegen demnach nur schwache elektrostatische Bindungen vor. Im Einklang damit faserförmig 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 $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Pd}^{\text{IV}}\text{F}_6$ vermutet worden^[3]. Unter Annahme von dsp^2 - bzw. d^2sp^3 -Bindungshybriden am Pt^{II} bzw. Pt^{IV} wird das Fehlen von ungepaarten d-Elektronen verständlich. Damit übereinstimmend wurde ein schwacher, temperaturunabhängiger Paramagnetismus $\chi_{\text{m}}^{\text{kor}} = +280 \cdot 10^{-6}$ 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. Schnering, Z. anorg. allg. Chem. 337, 120 (1965).

[3] N. Bartlett u. P. R. Rao, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 393.

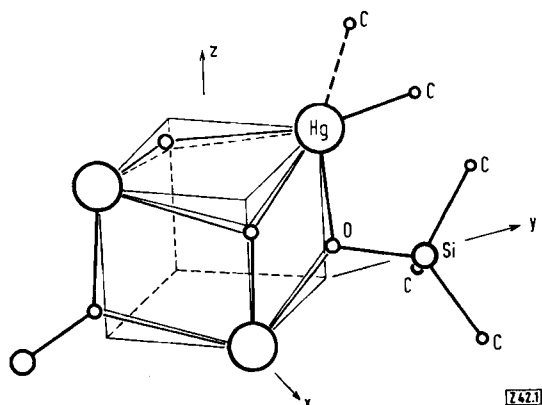
Kristallstruktur von Methyltrimethylsiloxo-quecksilber

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 $[\text{CH}_3\text{MOSi}(\text{CH}_3)_3]_n$, $M = \text{Zn}, \text{Cd}$, 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 $P4_2/\text{nmc}$, mit $a_0 = 13.190 \pm 0.002$, $b_0 = 13.190 \pm 0.002$, $c_0 = 9.798 \pm 0.005$ Å enthält acht Formeleinheiten. $d_{\text{r0}} = 2.37$, $d_{\text{exp}} = 2.21$ 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	C ^{1,1}	C ^{1,2}	1/2 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 $\bar{4}$ -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 Zusammenlagerung von vier einzelnen Molekülen (1) um die $\bar{4}$ -Achse zur idealen Cubanstruktur darstellt. Die Si—O-Bindung ist auf den Mittelpunkt des Hg-Tetraeders gerichtet.

In der Spiegelebene der Raumgruppe parallel y liegen zwei Methylgruppen, die jeweils mit Hg oder Si verknüpft sind. Schwache Reflexe der hkl-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 $P4_2/\text{n}$ ergibt zwei Lagen für diese CH_3 -Gruppe, die symmetrisch zur Spiegelebene und statistisch besetzt sind.

Kristallstruktur von Methyltrimethylsiloxo-quecksilber.

Bindungsabstände und -winkel

	(Å)		(°)
Hg—O	2.11 ± 0.2	O—Hg—C	112 ± 8
Hg—C	2.09 ± 0.4	Hg—O—Si	115 ± 6
Si—O	1.61 ± 0.1	C—Si—C	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	Hg—Hg—Hg	60.0 ± 0.3
O—O	3.90 ± 0.20	O—O—O	76 ± 6
	3.14 ± 0.42	Hg—O—Hg	99 ± 6
Hg—O	2.75 ± 0.20		85 ± 6
		O—Hg—O	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-Oxadiazaphosphole, 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-diamine 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 fünffach koordinierten Phosphor, die Multiplittingsstruktur 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 Iminotrihalogenphosphoranen mit stark basischem und sterisch nicht anspruchs-