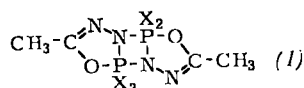


voll substituiertem Iminstickstoff^[3]; Phosphazine kennt man nur monomer. Deshalb ist die Dimerisierung eines intermediär entstehenden Oxadiazaphosphols zumindest in den Fällen $X = \text{CH}_3$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ unerwartet und offenbar mit der Bindung des Phosphors in einen kleinen Ring 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)
X	Cl	CH ₃	N(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
J (Hz)	0.9		
$\delta^1\text{H}(\text{X})$ (ppm) [b]		— 1.68[d]	2.55[d]
J (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] Pseudotriplett; als Kopplungskonstante ist $|J_{\text{POCCH}} + J_{\text{PNCCCH}}|$ angegeben.

[d] Multiplett; als Kopplungskonstante ist bei (1b) $|J_{\text{PCH}} + J_{\text{PNPCH}}|$, bei (1c) $|J_{\text{PNCH}} + J_{\text{PNPCH}}|$ 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-PV-tricyclo[5.3.0.0^{2,6}]deca-4,9-dien (Dimeres 2-Dichlor-5-methyl-1,3,4,2-oxadiazaphosphol) (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 eingengt. (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. Utvary 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

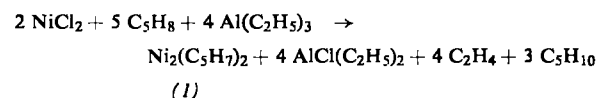
Von R. Rienäcker und H. Yoshiura^[*]

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 von $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 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 $m/e = 250/252$ 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 aus, 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 Pentadienylreste gebunden ist. Die Protonolyse von (1) mit 2-Äthyl-1-hexanol ergibt neben 1-Penten, *cis*- und *trans*-2-Penten 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).

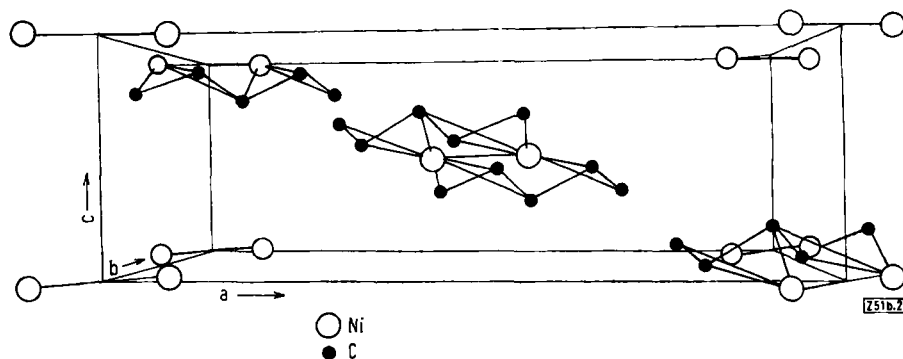
[2] U. Giannini, E. Pellino u. M. P. Lachi, J. organometallic Chem. 12, 551 (1968).

[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 $\text{P}2_1/\text{n}$. Die Elementarzelle enthält bei einer berechneten Dichte von 1.804 g cm^{-3} zwei zentrosymmetrische Moleküle.



Die Struktur wurde mit einem automatischen Hoppe-Siemens-Diffraktometer ermittelt ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Genaue Zelldaten ergaben sich aus 44 gemessenen Reflexen $\theta > 50^\circ$ nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate zu: $a = 12.731 \pm 0.0004$, $b = 8.591 \pm 0.0003$, $c = 4.233 \pm 0.0004 \text{ \AA}$; $\beta = 90.525 \pm 0.005^\circ$. Die Intensitäten von 879 Reflexen ($hkl - \bar{h}kl$) $\theta < 70^\circ$ eines Kristalls der Abmessung $0.13 \times 0.37 \times 0.69 \text{ mm}$ wurden nach der 5-Wert-Methode gemessen, wobei zur Steuerung des Diffraktometers ein Fortran(IV)-Programm (Diffra) entwickelt wurde; 3 Reflexe lagen unterhalb der Meßgrenze. Nach Korrektur mit Lorentz-, Polarisations- sowie Absorptionsfaktoren wurde die Struktur nach der Patterson-Schweratom-Methode bestimmt und nach dem Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren verfeinert. Bei einem gewichteten R-Faktor ($F_o^2/4W_o$) von 0.056 und Berücksichtigung von Wasserstoffatomen aus einer Differenz-Fourier-Synthese resultierten die in der Tabelle zusammengefaßten Atomlagen und anisotropen Schwingungsparameter [2].

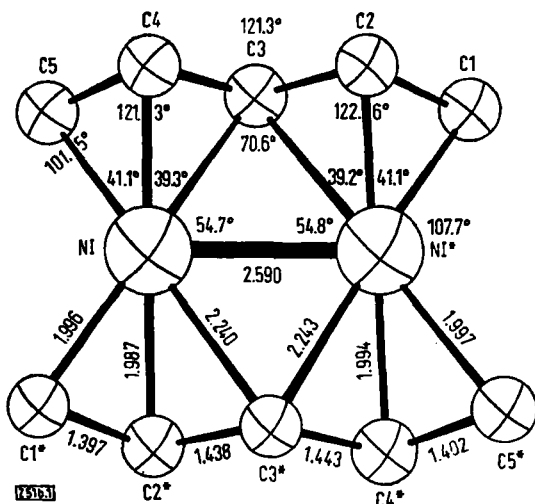
Die wesentlichen Abstände und Winkel des dimeren Moleküls der Symmetrie C_{2h} zeigt Abbildung 1 [2]; maximale Genauigkeit: $\pm 0.006 \text{ \AA}$ bzw. $\pm 0.4^\circ$. Abbildung 2 gibt den Inhalt einer Elementarzelle wieder.

Die beste Ebene der aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen gebildeten Kette wird durch die Gleichung

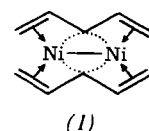
$$6.034x + 4.723y - 2.930z - 2.298 = 0$$

beschrieben. C^3 ragt 0.23 \AA aus der Ebene $C^1-C^2-C^4-C^5$. Die endständigen C-C-Bindungen des asymmetrischen π -Allyl-Systems zeigen deutlich stärkeren Doppelbindungscharakter als die Bindungen C^2-C^3 und C^3-C^4 . Eine typische Dreizentrenbindung ist zwischen C^3 und den auf bindendem Abstand von $2.540 \pm 0.001 \text{ \AA}$ befindlichen Ni-Atomen möglich; die gefundenen Daten sprechen für eine Formulierung (1), wobei die geometrisch passenden besetzten Molekülorbitale

	($\cdot 10^4$)			$\exp [-(h^2b_{11} + \dots + 2klb_{23})]$					
	x	y	z	$b_{1,1}$	$b_{2,2}$	$b_{3,3}$	$b_{1,2}$	$b_{2,3}$	$b_{1,3}$
Ni	4219	5966	4924	358	370	612	-21	1	25
C ¹	5756	1867	6774	367	291	704	-8	77	-9
C ²	4761	2311	5691	325	271	549	-60	27	36
C ³	4184	3578	7059	312	261	465	-92	38	21
C ⁴	3245	4179	5569	237	337	527	-57	5	60
C ⁵	2782	5568	6592	277	374	648	13	-28	129



ψ_1 , ψ_2 sowie ψ_3 des Pentadienyls die gezeigte Bindungsbeziehung über d-Orbitale des Nickels herstellen können.



Eingegangen am 14. Juli 1969 [Z 51b]

[*] Dr. C. Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] R. Rienäcker u. H. Yoshiura, Angew. Chem. 81, 708 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Nr. 9 (1969).

[2] Sämtliche Rechnungen wurden nach modifizierten oder eigenen Programmen auf einem PDP-10-Computer ausgeführt. Zur Herstellung der Zeichnungen diente das Programm ORTEP (C. K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee). Eine Liste der gemessenen Strukturdaten wird auf Wunsch zur Verfügung gestellt.