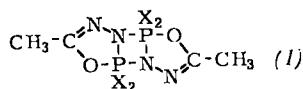


voll substituiertem Iminstickstoff<sup>[3]</sup>; Phosphazene kennt man nur monomer. Deshalb ist die Dimerisierung eines intermediär entstehenden Oxadiaza-P<sup>V</sup>-phosphols zumindest in den Fällen  $\mathbf{X} = \text{CH}_3$  und  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  unerwartet und offenbar mit der Bindung des Phosphors in einen kleinen Ring in Zusammenhang zu bringen. Sie erfordert im Oxadiazaphosphol einen OPN-Winkel nahe  $90^\circ$ , 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         | $\text{CH}_3$ | $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ |
| 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                    |
| J (Hz)                                     | 0.9        |               |                           |
| $\delta^1\text{H}(X)$ (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  $\text{CCl}_4$  gegen TMS als internen Standard.

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

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

[e] In  $\text{CCl}_4$  gegen 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 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<sup>[4]</sup>; sie wird für (1b) und (1c) durch die Äquivalenz der Methylprotonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt.

**2,2,7,7-Tetrachlor-4,9-dimethyl-3,8-dioxa-1,5,6,10-tetraaza-2,7-diphospha-P<sup>V</sup>-tricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]deca-4,9-dien (Dimeres 2-Dichlor-5-methyl-1,3,4,2-oxadiaza-P<sup>V</sup>-phosphol) (1a)**

Aquimolare Mengen  $\text{PCl}_5$  und Acetohydrazid reagieren beim innigen Vermischen exotherm unter  $\text{HCl}$ -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  $0^\circ\text{C}$  unter Rühren 1 mol Trichlorphosphoran gegeben. Nach 3 Std. bei  $0^\circ\text{C}$  und 15 Std. bei  $20^\circ\text{C}$  wird Triäthylammoniumchlorid abgetrennt und das Filtrat eingeeengt. (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

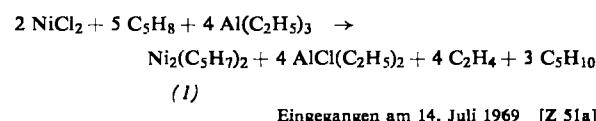
Von R. Rienäcker und H. Yoshiura [\*]

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  $\text{NiCl}_2$  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  $m/e = 67$  ( $\text{C}_5\text{H}_7$ ) und 58/60 (Ni)] und Röntgenstrukturanalyse<sup>[1]</sup> gesichert. Das IR-Spektrum weist keine freien Doppelbindungen auf, sondern zeigt eine für  $\pi$ -Allyl-Verbindungen typische Absorption bei  $1480\text{ cm}^{-1}$  und damit auch eine Analogie zum Spektrum des Bis(pentadienyl)chroms<sup>[2]</sup>, in dem aber nur ein Metallatom an zwei Pentadienylresten 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  $\text{C}_{10}$ -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  $\text{C}_5$ -Reste ausgetauscht, die bei der Hydrolyse der Mutterlauge als Penten und Pentan gefunden werden. Vermutlich verläuft die Reaktion über Nickelhydride<sup>[3]</sup>. 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<sup>[1]</sup> kristallisiert in monoklinen Prismen entlang {001}, nach Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Elementarzelle enthält bei einer berechneten Dichte von  $1.804\text{ g cm}^{-3}$  zwei zentrosymmetrische Moleküle.