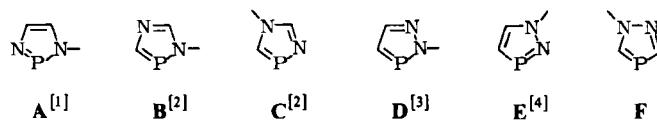


- 1453; *Chem. Abstr.* 87 (1977) 84909 k; B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, Y. Y. Samitov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 244 (1979) 117; *Chem. Abstr.* 90 (1979) 187058 y; B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, *ibid.* 255 (1980) 1117; *Chem. Abstr.* 95 (1981) 97901s; B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, S. M. Sharipova, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 1981, 1113; *Chem. Abstr.* 95 (1981) 97919d; B. A. Arbuzov, A. F. Lisin, E. N. Dianova, *ibid.* 1983, 2395; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 103470r.
- [7] R. Carrié, Y. Y. C. Yeung Lam Ko, F. De Sarlo, A. Brandi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1131.
- [8] J. Högel, A. Schmidpeter, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* 116 (1983) 549.
- [9] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, S. M. Sharipova, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 1981, 1600; *Chem. Abstr.* 95 (1981) 204065w.
- [10] W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 11.
- [11] A. Schmidpeter, A. Willhalm, *Angew. Chem.* 96 (1984) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 11.
- [12] D. E. C. Corbridge, *Top. Phosphorus Chem.* 6 (1969) 235.
- [13] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2159; siehe auch Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, A. Muench, G. Becker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.

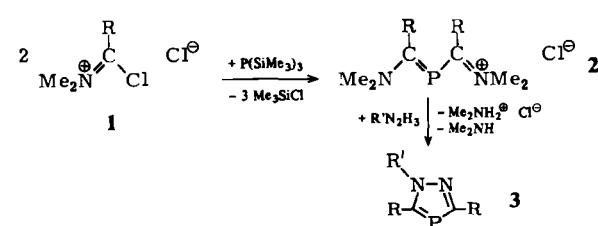
1H-1,2,4-Diazaphosphole über 2-Phosphaallylchloride**

Von Alfred Schmidpeter* und Angela Willhalm

Von den Diazaphospholen A–F enthalten fünf (A–E) wenigstens eine PN-Bindung und können synthetisiert werden, indem man Phosphor als PCl_3 oder $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$ in eine Kette mit terminaler Aminogruppe einkondensiert.



Diazaphosphole des noch ausstehenden Typ F sind nicht auf ähnliche Weise zugänglich. Sie sollten bezüglich der Bindungssituation des Phosphors den Phosphininen (Phosphabenzolenen) entsprechen und lassen somit ein anderes Verhalten als die übrigen Isomere erwarten. Durch Kondensation von 1,3-Bis(dimethylamino)-2-phosphaallylchloriden 2 mit Hydrazinen werden 1H-1,2,4-Diazaphosphole 3 (F) nun allgemein zugänglich. Ein weiterer Syntheseweg zu substituierten Derivaten von F ist die Cycloaddition von Diazoalkanen an ein Phosphaethin^[5] oder an ein 1-Chlor-2-trimethylsilyl-1-phosphaethen unter spontaner Eliminierung von Trimethylchlorsilan^[6].



Auf dem schon für Tetrakis(dimethylamino)-2-phosphaallylchlorid 2f beschriebenen Weg^[7], nämlich durch

Raumtemperatur-Umsetzung der von Imidsäurechloriden abgeleiteten Salze 1 mit Tris(trimethylsilyl)phosphan, lassen sich beliebige weitere Phosphaallylchloride 2 in fast quantitativer Ausbeute herstellen^[8]. Sie sind beständige, oxidations- und hydrolyseunempfindliche, je nach den Substituenten R gelbe bis rotbraune, kristalline Verbindungen (Tabelle 1). Ihre ^{31}P -NMR-Verschiebungen erstrecken sich über den bemerkenswert großen Bereich von $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 210$ ^[7].

Tabelle 1. Eigenschaften und ^{31}P -NMR-Daten der 2-Phosphaallylchloride 2 und 1,2,4-Diazaphosphole 3. Die Diazaphosphole 3d, e sind farblose Flüssigkeiten; 3h ist ein farbloses, nicht destillierbares Öl.

R'	R	Farbe der Kristalle	Fp [°C]	$\delta(^{31}\text{P})$		
			Kp [°C/Torr]	(J/PCH) [Hz]		
2a	H	strohgelb	135–136	41.7 [g] (t, 9.5)		
2b	tBu	orangerot	137–139	34.0 [g]		
2c	cHex	hellorange	124–126	16.4 [g]		
2d	Ph	orange	193–195	113.0 [g]		
2e	pNO ₂ C ₆ H ₄	rotbraun	122–124	117.0 [g]		
2f	[7]	NMe ₂	gelb	193–195		
2g	SMe	orange	142–144	−21.9 [g]		
3a	H	farblos	77–78	82.8 [h] (t, 44.1)		
3b	[5]	H	farblos	180–181		
3c	[6]	H	farblos	214–217		
3d	Me	H	60/15	92.3 [i] (dd, 47.5, 39.7)		
3e	Me	tBu	40/0.02	82.5 [h]		
3f	[6]	Me	Ph	105–108		
3g	Ph	H	farblos	33–34		
3h	Ph	tBu	[d]	82.7 [h]		
3i	Ph	Ph	[f]	geiß	201–203	95.1 [k]

Herstellungsbedingungen [8]: [a], [b] in Chloroform, RT, 5 min bzw. 12 h; [c], [d] in Chloroform, Rückfluß, 5 h bzw. 10 d; [e], [f] in Chlorbenzol, 95°C, 4 h bzw. 1 d. – Lösungsmittel: [g] Acetonitril, [h] Chloroform, [i] Dichlormethan, [k] Chlorbenzol.

Die Cyclisierung der Phosphaallylchloride wurde an den Beispielen 2a,b,d untersucht. Sie setzen sich mit Hydrazin und Methylhydrazin schon bei Raumtemperatur, mit Phenylhydrazin bei 60–100°C vollständig zu den 1H-1,2,4-Diazaphospholen 3 um^[8,9]. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge R = H, Ph, tBu ab; 2f, R = NMe₂, reagiert nicht.

Die 1,2,4-Diazaphosphole 3 werden (wie Azaphosphole allgemein) von Luftsauerstoff nicht oxidiert; anders als ihre Isomeren vom Typ A–E werden sie auch von konz. Salzsäure nicht hydrolysiert. 3a–c lassen sich mit Natronlauge deprotonieren und am Stickstoff acylieren.

Wenn auch in den 1,2,4-Diazaphospholen formal noch immer ein 1,3-Diamino-2-phosphaallyl-System vorliegt, so bringt doch der Ringschluß einen wesentlichen Wandel mit sich: Die Farbe verblaßt, der Einfluß von R auf $\delta(^{31}\text{P})$ geht zurück, und J_{PCH} steigt beträchtlich (auf den für Phosphaarene üblichen Wert um 40 Hz^[4]), entsprechend einem Übergang von der (angenommenen) *cis-cis*-Stellung des Wasserstoffs in 2a zur ringbedingten *trans-trans*-Stellung in 3a,d,g^[10]. Wie die Pyrazole^[11] tauschen 3a–c das stickstoffgebundene Wasserstoffatom so rasch zwischen den beiden N-Atomen, daß die Verbindungen symmetrisch erscheinen und z. B. 3a zwei gleiche (gemittelte) PCH-Kopplungen zeigt (Tabelle 1).

Eingegangen am 24. Juli 1984 [Z 936]

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. A. Willhalm
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 64. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 63. Mitteilung: J. Högel, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* 117, im Druck.

[1] a) A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Z. Naturforsch. B* 36 (1982) 1273; b) K. Karaghiosoff, J. P. Majoral, A. Meriem, J. Navech, A. Schmidpeter, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2137.

[2] K. Karaghiosoff, A. Schmidpeter, Xth European Colloquium on Heterocyclic Chemistry, Kaiserslautern 1984.

- [3] J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2278, zit. Lit.
- [4] J. H. Weinmaier, J. Luber, A. Schmidpeter, S. Pohl, *Angew. Chem.* 91 (1979) 442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 412.
- [5] a) W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 11; b) Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, A. Muench, G. Becker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [6] a) G. Märkl, I. Trötsch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 11; b) Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [7] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, A. Willhalm, *Angew. Chem.* 95 (1983) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 545; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 710.
- [8] Allgemeine Arbeitsvorschrift: 2: Zu 100 mmol 1 in 200 mL wasserfreiem Acetonitril werden innerhalb 45 min 50 mmol P(SiMe₃)₃ getropft. Nach 10 h bei Raumtemperatur wird die Lösung eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Ether gewaschen; 80–96% Ausbeute. – 3: Zu 10 mmol 2 in 30 mL Lösungsmittel werden 10 mmol des Hydrazins gegeben. Nach der Reaktion (siehe Tabelle 1) wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit 30 mL Ether digeriert, die Suspension nach 1–2 d bei Raumtemperatur durch eine feinporige Fritte filtriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand von 3 wird getrocknet, destilliert (3d, e) oder sublimiert (3g bei 20°C/0.001 Torr); 40–98% Ausbeute.
- [9] Entsprechende Kondensation von 1,3-Bis(dimethylamino)allyl(vinamidinium)-jperchloraten mit Hydrazin und Phenylhydrazin zu Pyrazolen; R. Gompper, R. Sobotta, *Synthesis* 1979, 385.
- [10] G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462 (1980) 130.
- [11] J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky, P. Linda: *The Tautomerism of Heterocycles*, Academic Press, New York 1976.

Strukturteil in $\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, dem Prototyp dieser Substanzklasse, übereinstimmt. Die kanalartigen Hohlräume (entlang [001]) dieses Gerüstes bestehen aus Würfeln, die jeweils über einander gegenüberliegende Flächen verknüpft sind. Überraschenderweise besetzen die Silberatome nicht die Zentren, sondern die gemeinsamen Flächen dieser Würfel (Abb. 1). Dadurch ergibt sich eine für

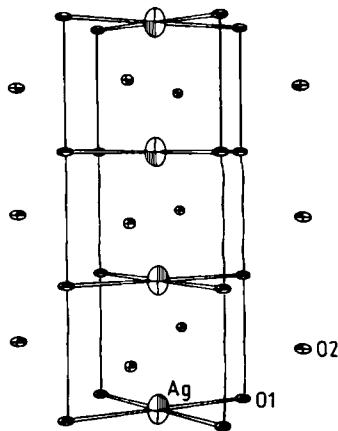


Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$: Silber-Ionen in den Kanälen [2].

$\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$: Quadratisch-planar koordinierte Ag^{\oplus} -Ionen in den Kanälen einer neuartigen Hollanditvariante**

Von Fung Ming Chang und Martin Jansen*

In der Hollanditstruktur kristallisierende Verbindungen (idealisierte Formel: $\text{A}_{(2/n-x)}^{\oplus}\text{B}_8\text{O}_{16}$, $n=1, 2$) werden gegenwärtig in der Festkörperchemie intensiv bearbeitet^[1], da der zeolithartige Aufbau praktische Anwendungen als Matrix für radioaktive Abfälle (¹³⁷Cs) und als ionenleitendes Material verspricht. Darüber hinaus ist die Hollanditstruktur als Hochdruckform der Feldspäte von geochemischer Bedeutung. So überrascht es nicht, daß ausführliche Darlegungen zur Einordnung des Strukturtyps in die anorganische Struktursystematik vorliegen und recht klare (bisher stets bestätigte) Vorstellungen über den Existenzbereich in Abhängigkeit vom Wirkungsradius der ein- oder zweiwertigen A-Kationen bestehen^[1b]. Bei Untersuchungen zum thermischen Abbau von AgMnO_4 haben wir $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ erhalten, die erste Verbindung mit Hollanditstruktur, die außerhalb dieses Bereiches liegt.

$\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ entsteht grobkristallin (Nadeln, maximal 0.1·0.4·1.0 mm³) aus Gemengen von AgMnO_4 und Ag_2O im Molverhältnis 1:1 bei 970°C unter 5 kbar Sauerstoff (Edelstahlautoklav) innerhalb von 7 d. Die Nebenprodukte Mn_2O_3 und Ag_2O werden durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit halbkonzentrierter Salpetersäure und verdünnter Salzsäure entfernt; $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ wird bei kurzer Einwirkzeit von diesen Säuren nicht angegriffen.

Die vollständige Röntgen-Strukturanalyse^[2] zeigt, daß in der neuen Verbindung ein Mn_8O_{16} -Gerüst aus ecken- und kantenverknüpften MnO_6 -Oktaedern vorliegt, das in allen wesentlichen Strukturmerkmalen mit dem entsprechenden

Ag^{\oplus} ungewöhnliche, hier erstmals beobachtete quadratisch-planare Koordination. Eine höhere Oxidationsstufe (2+ oder 3+) von Silber (bei entsprechender Ladungskompensation im Mn_8O_{16} -Teilgitter), für die diese Koordination charakteristisch wäre, kann aufgrund der beobachteten Abstände ($\text{Ag}-\text{O}$: 244, in Ag_2O_3 ^[3] z. B. 202 pm) ausgeschlossen werden. Anders als in fast allen Fällen^[4] sind die für $\text{A}^{n\oplus}$ -Ionen verfügbaren Gitterplätze weitgehend besetzt^[5]. Beide Besonderheiten führen wir auf eine ausgeprägte Anpassungsfähigkeit von einwertigem Silber an eine vorgegebene Matrix zurück. Ag^{\oplus} kann in Oxoverbindungen relativ leicht unter Bildung untypischer Umgebungen mit Koordinationszahlen drei oder vier von der linearen Zweierkoordination abweichen^[6]; die kurzen Abstände zwischen den A-Positionen, die deren vollständiger Besetzung häufig entgegenstehen, sind nach neueren Erkenntnissen^[7] bei Ag^{\oplus} unproblematisch.

Als Folgerung aus den vorliegenden Ergebnissen ist der Existenzbereich der Hollanditstruktur neu zu definieren und die Argumentation zum Einfluß der Größe des $\text{A}^{n\oplus}$ -Ions auf symmetrierniedrigende Verzerrungen^[1b] des B_8O_{16} -Gerüstes zu überdenken.

Hollandite sind Modellsubstanzen zum Studium eindimensionaler Ioneneleiter. In $\text{Ag}_{1.8}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ können die sonst bei der Ionenwanderung im Festkörper zu überwindenden Repulsionskräfte (Born-Abstoßung) beim Durchtritt des wandernden Ions durch eine Fläche seines Koordinationspolyeders nicht auftreten, weil die Silber-Ionen die engsten Stellen des eindimensionalen Diffusionskanals als reguläre Gitterplätze besetzen. Es ist daher eine besonders niedrige Aktivierung zur Ionenleitung zu erwarten.

eingegangen am 20. Juli,
in veränderter Fassung am 24. August 1984 [Z 932]

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. F. M. Chang
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-3000 Hannover

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] a) L. A. Bursill, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 530; G. Grzinic, L. A. Bursill, D. J. Smith, *J. Solid State Chem.* 47 (1983) 151; L. A. Bursill, J. Kwiatkowska, *ibid.* 52 (1984) 45; H. Watelet, J.-P. Besse, G. Baud, R.