

boryl-3,5-dimethyl-1,4-dihydropyridin (3) enthält, und gelbes kristallines ($F_p = 93^\circ\text{C}$) N,N' -Bis(diäthylboryl)-3,5,3',5'-tetramethyl- $\Delta^2,2'$ -bi(1,2-dihydropyridin) (4) in 85-proz. Ausbeute. Die Strukturen (3) und (4) wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bewiesen.

Enthalogeniert man Pyridin-Diäthylchlorboran in siedendem Tetrahydrofuran, so bilden sich keine freien Radikale, sondern ein (3) analoges Disproportionierungsprodukt ($K_p = 88-89 \text{ }^{\circ}\text{C}/14 \text{ Torr}$), während der (4) entsprechende dehydrierte Anteil als fester dunkler Stoff anfällt.

Eingegangen am 16. Januar 1967 [Z 421]

[*] Dr. R. Köster, Dipl.-Chem. H. Bellut und Dr. E. Ziegler
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
4330 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

- [1] R. Köster, G. Benedikt u. H. W. Schrötter, *Angew. Chem.* **76**, 649 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 514 (1964).

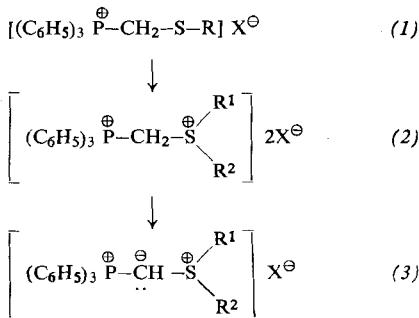
[2] Eine Kopplung des ungepaarten Elektronenspins mit drei symmetrisch äquivalenten ^{11}B -Kernen ($I = 3/2$) führt zu $2 \cdot (3 \cdot 3/2) + 1 = 10$ HFS-Linien.

Dialkyl(triphenylphosphoniomethyl)sulfonium-Bissalze und ihre Überführung in stabile Ylid-Salze

Von *J. Gosselck, H. Schenk und H. Ahlbrecht* [*]

Die Reaktion von α -Chlorthioäthern^[1] mit Triphenylphosphin in Benzol führt mit 50 bis 80 % Ausbeute zu Alkyl-, Aralkyl- oder Aryl-thiomethyl-triphenylphosphonium-chloriden (1a)–(1f). Erwärmt man diese Verbindungen in säurefreiem Dimethylsulfat 1 bis 2 Std. auf 90 bis 100 °C, so entsteht in allen Fällen unter Verdrängung des Restes R Dimethyl(triphenylphosphoniomethyl)sulfonium-bismethylsulfat (2a). Es wird mit wasserfreiem Äther gefällt und aus wäßriger Lösung als Bistetrafluoroborat oder Bispikrat isoliert.

Die Alkylierung von (1b)–(1f) mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat in Nitromethan bei 50 °C führt zur Diäthyl-Verbindung (2b). Die Umsetzung von (1a) mit Triäthyloxo-



	R oder R ¹	R ²	X [⊖]	Fp (°C)	^τ CH ₂ oder ^τ CH [a]	J _{HP} (Hz)
(1a)	CH ₃		B(C ₆ H ₅) ₄ [2] Pikrat	210–211 102–103		
(1b)	C ₂ H ₅		BF ₄ Pikrat	159–160 103–104		
(1c)	tert-C(CH ₃) ₃		B(C ₆ H ₅) ₄	162–163		
(1d)	—CH ₂ —C ₆ H ₅		B(C ₆ H ₅) ₄	187–188		
(1e)	C ₆ H ₅		BF ₄	133–134		
(1f)	p-Cl—C ₆ H ₄ —		B(C ₆ H ₅) ₄	165–167		
			B(C ₆ H ₅) ₄	183–184		
			BF ₄	131–132		
(2a)	CH ₃	CH ₃	BF ₄	234–235	4,67	10,0
			Pikrat	156–157		
(2b)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	BF ₄	194–195	4,73	10,0
(2c)	CH ₃	C ₂ H ₅	BF ₄	223–224	4,67	10,0
(3a)	CH ₃	CH ₃	BF ₄	147–148	7,50	17,0
(3b)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	BF ₄	119–120	7,77	17,0
(3c)	CH ₃	C ₂ H ₅	BF ₄	121–122	7,67	17,0

[a] Chemische Verschiebung des Signals des am C-Atom zwischen S und P befindlichen Protons. Für (2) gemessen in CD_3NO_2 , für (3) in CDCl_3 . In beiden Fällen diente Tetramethylsilan als innerer Standard.

num-tetrafluoroborat ergab die Methyl-äthyl-Verbindung (2c). Isoliert wurden die Salze (2b) und (2c) durch Ausfällen mit wasserfreiem Äther und Umkristallisieren aus wasserfreiem Äthanol.

Versetzt man die in kaltem wasserfreiem Äthanol suspendierten Salze (2a)–(2c) mit der äquimolaren Menge Natriumäthylat, so entstehen mit 70 bis 80 % Ausbeute die in Äthanol leicht löslichen Ylid-Salze (3a)–(3c). Man isoliert die luftbeständigen, farblosen, gut kristallisierenden Verbindungen durch Abdampfen des Lösungsmittels und Umfällen aus Methylchlorid/Äther (1:5 v/v).

Zusatz von Tetrafluoroborsäure zu äthanolischen Lösungen der Ylid-Salze (3a)–(3c) führt wieder zu den Salzen (2a)–(2c).

Eingegangen am 21. Dezember 1966 [Z 409]

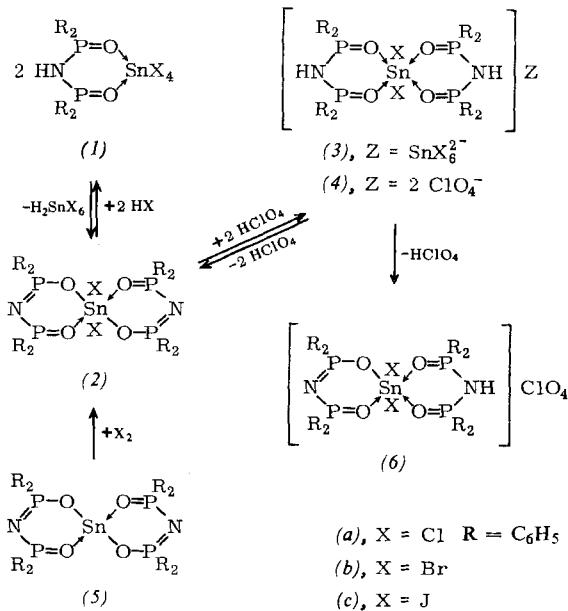
[*] Doz. Dr. J. Gosselck, Dr. H. Schenk und Dr. H. Ahlbrecht
Institut für Organische Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

- [1] *H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank*, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 (1949).
 [2] *G. Wittig u. M. Schlosser*, Chem. Ber. 94, 1373 (1961).

Imidodiphosphinato-zinnhalogenide^[1]

Von *A. Schmidpeter* und *K. Stoll* [*]

Diphosphinsäureimide (R_2PO_2)₂NH verhalten sich nicht nur gegenüber Übergangsmetallen^[2, 3], sondern auch gegenüber Hauptgruppenelementen^[4] der Koordinationszahl 6 als einwertig zweizähnige Liganden, führen hier aber zu einer größeren Vielfalt an Verbindungstypen.



Aus SnCl_4 oder SnBr_4 und $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NH}$ entstehen zunächst Addukte (1), die durch Einwirken einer schwachen Base, z.B. beim Kochen mit Wasser, in die Bis(imidodiphosphinato)-zinndihalogenide (2) übergehen. Diese Reaktion würde für das Addukt Struktur (3) nahelegen, welche mit dem Mößbauer-Spektrum jedoch nicht vereinbar ist.

	Fp (°C)	Sn-Isomerieverschiebung (mm/sec) [a]	v (Sn-X) (cm⁻¹)
(1a)	286–292	0,40	342, 330, 304, 170
(1b)	278–280	0,63	244, 226, 209

[a] Bezogen auf SnO_2 . — Verschiebung des SnCl_6^{2-} 0,50 mm/sec, des SnBr_6^{2-} 0,87 mm/sec [5].

(nur eine Resonanzlinie mit einer Isomerieverschiebung, die von der des SnX_4^{2-} deutlich verschieden ist; dagegen kommen die Verschiebungen denen der 2,2'-Bipyridyl-Zinn(IV)-halogenid-Addukte nahe^[5]).

In den IR-Spektren lassen sich im Einklang mit Struktur (1) drei bis vier Absorptionsbanden mit großer Wahrscheinlichkeit SnX_4 -Schwingungen zuordnen; die HN-Gruppierung wird durch eine Bande bei 3130 cm^{-1} belegt. Die Molekülgröße konnte nicht bestimmt werden, da (1a) und (1b) in nicht solvolytisierenden Medien praktisch unlöslich sind.

Außer durch solvolytische Disproportionierung von (1a) und (1b) entstehen (2a) und (2b) beim Zusammenschmelzen von (1a) oder (1b) mit weiterem $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NH}$, aus SnX_4 und $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NNa}$, sowie durch Anlagern von Cl_2 bzw. Br_2 an Zinn(II)-bis(tetraphenylimidodiphosphinat) (5).

(5) entsteht durch Zusammenschmelzen von Zinn(II)-acetat mit $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NH}$ im Vakuum. Es ist in polaren organischen Solventien und Aromaten monomolekular löslich und enthält nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum nur äquivalente Phosphoratome, ist also ebenfalls ein Chelat.

(2c) bildet sich direkt aus SnJ_4 und $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NH}$. Die Komplexe (2) liegen offenbar in der *cis*-Form vor; ihre Dipolmomente betragen in Dioxan 7 bis 8 Debye. (2c) in CH_2Cl_2 liefert zwei ^{31}P -Resonanzsignale vergleichbarer Intensität.

	(2a)	(2b)	(2c)	(5)
Fp (°C)	325–327	283–285	gelb, 258–260 (Zers.)	215–217
δ (^{31}P) (ppm) [b]	–28,8	–28,4	–28,0; –26,3	–17,9
	(4a)	(4b)	(4c)	
δ (^{31}P) (ppm) [b]	–45,8	–44,5	–43,3	

[b] Gemessen in CH_2Cl_2 ; bezogen auf 85-proz. H_3PO_4 , zu niedrigeren Feldstärken hin negativ angegeben.

Durch Halogenwasserstoff wird (2) in (1) und $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NH}$ zurückgespalten; wasserfreie Perchlorsäure wird dagegen zu (4) angelagert. Die Struktur (4) wird durch die Äquivalenz der Phosphoratome im ^{31}P -NMR-Spektrum belegt, das Auftreten von NH-Banden bei 2925 und 2640 cm^{-1} , sowie die solvolytische Abspaltung von HClO_4 zu (6) oder (2) mit Acetonitril bzw. Methanol.

Die IR-Spektren von (4) weisen keine Übereinstimmung mit denen der Primärradikale aus SnX_4 und $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})_2\text{NH}$ auf. Damit wird auch auf chemischem Weg bestätigt, daß für die Primärradikale Formulierung (1), nicht aber (3) zutrifft.

Eingegangen am 12. Januar 1967 [Z 417]

[*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. K. Stoll
Institut für Anorganische Chemie der Universität München
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 6. Mittgl. über Phosphazene. – 5. Mittgl.: A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew. Chem. 79, 100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 87 (1967). – Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden von Herrn Dipl.-Chem. H. Brecht aufgenommen. Für die Aufnahme von Mössbauer- und IR-Spektren im langwelligen Bereich sowie Diskussionen sind wir den Herren Prof. Dr. N. N. Greenwood, Dr. B. P. Straughan und J. N. R. Ruddick, Newcastle, zu großem Dank verpflichtet.

[2] A. Schmidpeter, R. Böhm u. H. Groeger, Angew. Chem. 76, 860 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 704 (1964).

[3] H. J. Keller u. A. Schmidpeter, Z. Naturforsch. 22b (1967), im Druck.

[4] In jüngerer Zeit sind Imidodiphosphinato-Komplexe des Berylliums (K. L. Paciorek u. R. H. Kratzer, Inorg. Chem. 5, 538 (1966)) und Bors (H. Nöth, persönliche Mitteilung) bekannt geworden.

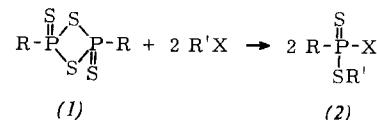
[5] N. N. Greenwood, persönliche Mitteilung.

Über eine einfache Darstellung der Dithiophosphonsäureester-halogenide und des neuartigen 1-Thia-3-aza-2,4-diphosphaphycyclobutan-P,P'-disulfid-Systems

Von E. Fluck und H. Binder [*]

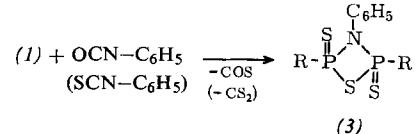
Dithiophosphonsäure-alkylester-halogenide (2), die bisher nur über Zwischenstufen erhalten werden konnten^[1], lassen sich durch Umsetzung von 1,3-Dithia-2,4-diphosphaphycyclobutan-P,P'-disulfiden (1) (z.B. $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$) mit Alkylhalogeniden ($\text{R}'\text{X} = \text{CH}_3\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$) direkt darstellen.

Erhitzt man beispielsweise 10 g (1), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, mit 27,6 g Methylbromid (Molverh. 1:10) 48 Std. im Bombenrohr auf 80°C , so erhält man Dithiophenylphosphonsäure-methyl-ester-bromid (95-proz. Ausb.); $\text{Kp} = 175^\circ\text{C}/0,01 \text{ Torr}$; chem. Verschiebung $\delta_p = -71,0 \text{ ppm}$.



Phenylisocyanat oder Phenylisothiocyanat reagiert mit 1,3-Dithia-2,4-diphosphaphycyclobutan-P,P'-disulfiden (1) unter Eliminierung von COS bzw. CS_2 , wobei ein Schwefelatom des Ringsystems durch ein Stickstoffatom substituiert wird und 1-Thia-3-aza-2,4-diphosphaphycyclobutan-disulfide (3) mit dem bisher unbekannten 1-Thia-3-aza-2,4-diphosphacyclobutan-Ring entstehen. Struktur (3) ergibt sich aus dem Molekulargewicht (gef. kryoskop. in Benzol 386) und der NMR-spektroskopischen Äquivalenz der beiden Phosphoratome (eine einzelne ^{31}P -NMR-Linie bei $\delta_p = -61,0 \pm 1,0 \text{ ppm}$, bezogen auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure).

Das zweite Schwefelatom im Ringsystem (1) ließ sich bisher auch mit einem großen Phenylisocyanat- oder Phenylisothiocyanat-Überschuß nicht durch Stickstoff substituieren.



Darstellung von (3), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$: 5 g (1) und 2 g Phenylisocyanat werden in 50 ml Xylol 2 Std. am Rückfluß erhitzt; danach werden Xylol und überschüssiges Phenylisocyanat abdestilliert. Die auskristallisierende farblose Substanz wird vom flüssigen Destillationsrückstand abfiltriert und aus wenig Benzol umkristallisiert. (Ausb. 4,3 g; $\text{Fp} = 183^\circ\text{C}$, chem. Verschiebung $\delta_p = -61,0 \text{ ppm}$).

Eingegangen am 20. Januar 1967 [Z 427]

[*] Doz. Dr. E. Fluck und Dr. H. Binder
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] G. Schrader, DBP. 1104506 (13. April 1961); Chem. Abstr. 56, 1482 (1961); Chem. Zbl. 1961, 16253.

2,3-Diazabuta-1,3-dien-1,4-diamine (1,4-disubstituierte) und N^1 -Acylamidrazone aus Nitrilen und bisdiäthylaluminium-substituierten Amidrazonen bzw. Säurehydraziden

Von Th. Kauffmann, L. Bán und D. Kuhlmann [*]

Bei der Einwirkung von einem Moläquivalent Triäthylaluminium auf Amidrazone unter Stickstoff in Benzol bei 20°C entstehen unter Abspaltung von einem Äquivalent Äthan Mono(diäthylaluminium)amidrazone (2a)^[1], die sich