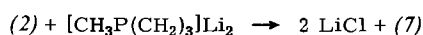
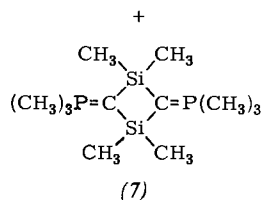
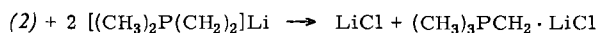


Selbst gemischt halogen- und halogenalkylsubstituierte Silylgruppen lassen sich auf diese Weise an das Ylid-C-Atom bringen: aus $\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und (1) bildet sich $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}]_2$ (5).

Zuweilen sind bei den Umsilylierungsreaktionen Zwischenstufen nachweisbar, z. B. erhält man im Falle der Umsetzung von (1) mit SiCl_4 bei äquimolarem Verhältnis der Reaktanden das unsymmetrisch silylierte Ylid (6) (Tabelle) als Hauptprodukt.

Von den Yliden (2)–(5) eröffnen sich nun neue Wege zu cyclischen Silylalkylenphosphoranen^[1]: (2) reagiert mit metalliertem Methyltrimethylphosphoran^[4] direkt zum viergliedrigen Heterocyclus (7), der vor kurzem auf andere Weise erstmals dargestellt wurde^[1]:



Diese Reaktionen zeigen besonders deutlich die Mobilität der Substituenten am zum Phosphoratom α -ständigen Methylen-C-Atom^[5,6].

Aus (2) und $\text{LiOSi}(\text{CH}_3)_3$ im Molverhältnis 1 : 2 wurde als erstes Siloxan mit Ylidfunktion die Verbindung (8) (Tabelle) dargestellt.

Tabelle 1. Eigenschaften der Ylide (2)–(8) [a].

	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)
(2) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$	30–31	80–81/0.1
(3) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$	47–48	90–92/0.1
(4) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$	122	113/0.1 [b]
(5) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}]_2$	–3 bis 0	[c]
(6) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ [d]	–	–
(7) $[(\text{CH}_3)_2\text{P}=\text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)]_2$	70–71	68/0.01 [b]
(8) $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$	–6 bis –4	75.5/0.1
$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{Cl}]_2$	–	88/0.1

[a] Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung sowie NMR- und IR-Spektren gesichert. [b] Sublimiert; [c] nicht destillierbar; [d] NMR-spektroskopisch im Gemisch mit (4) nachgewiesen.

Die Ylide (1)–(8) reagieren nicht mit Trimethylchlorsilan. Trimethyljodsilan hingegen ergibt mit (1) Tris(trimethylsilyl)methyl-trimethylphosphonium-jodid als stabiles, farbloses Addukt. Das Kation dieses Salzes ist wegen seiner Isosteriebeziehung zu Tetrakis(trimethylsilyl)methan^[7] von besonderem Interesse.

Eingegangen am 20. November 1969 [Z 124]

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. W. Malisch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] Die Organosiliciumchemie der Phosphor-ylide, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: H. Schmidbaur u. W. Malisch, Chem. Ber., im Druck.

[2] N. E. Miller, Inorg. Chem. 4, 1458 (1965); J. Amer. chem. Soc. 87, 390 (1965).

[3] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967).

[4] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 3556 (1968).

[5] H. Schmidbaur u. W. Malisch, Chem. Ber. 102, 83 (1969); Angew. Chem. 81, 329 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 372 (1969).

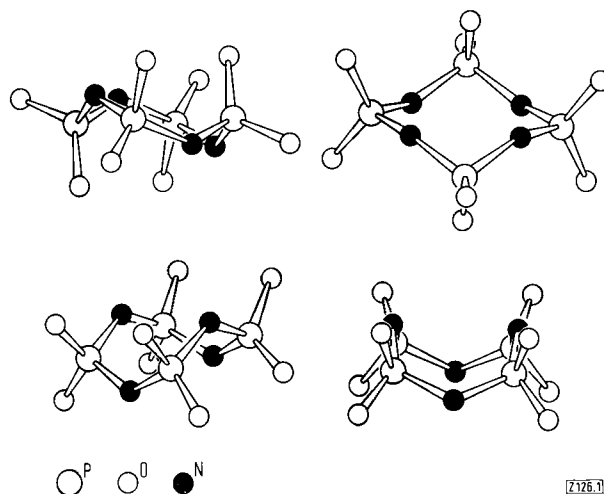
[6] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 604 (1968).

[7] R. L. Merker u. M. J. Scott, J. organometallic Chem. 4, 98 (1965).

Zur Konformationsisomerie des achthgliedrigen P–N-Rings in Oktaoxocyclotetraphosphazanaten

Von Dietrich Mootz und Bernhard Berking[*]

Die von Steger und Lunkwitz^[1] und unvollständiger auch von Griffith und Rutt^[2] beschriebene, aus Schwingungsspektren abgeleitete Konformationsisomerie des P–N-Gerüsts in Alkalimetall-oktaoxocyclotetraphosphazanaten (Salzen der Tetrametaphosphorsäure) haben wir durch Röntgenstrukturanalysen an ausgewählten Beispielen, $\text{K}_4[\text{PO}_2\text{NH}]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) und $\text{Cs}_4[\text{PO}_2\text{NH}]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2), geprüft. Die hierbei festgestellten Strukturen des Anions sind in ihrer Konformation und Symmetrie in der Abbildung wiedergegeben.



Die Punktgruppe des Anions in Kristallen von (1) bestimmten Steger und Lunkwitz^[1] zu C_{2h} –2/m mit der Spiegelebene durch zwei gegenüberliegende Phosphoratome. Die daraus hervorgehende Sesselkonformation wird durch die Kristallstrukturanalyse bestätigt (s. Abb., links und rechts oben), wobei geringfügige Abweichungen der Atomlagen von C_{2h} (exakte Symmetrie nur C_i –I) nicht ins Gewicht fallen.

Aus den Kristallspektren von (2) schlossen Steger und Lunkwitz^[1] auf S_4 –4 als Punktgruppe des Anions. Hingegen ist das Ergebnis unserer Kristallstrukturanalyse die höhere exakte (raumgruppenbedingte) Symmetrie D_{2d} –42m mit den Spiegelebenen durch gegenüberliegende Stickstoffatome (s. Abb., links und rechts unten). Diese besondere Sattelkonformation wurde von Griffith und Rutt^[2] für das Anion in wäßriger Lösung angegeben, während Steger und Lunkwitz^[1] auch in diesem Fall nur die Symmetrie S_4 fanden.

Mittelwerte der von uns bestimmten Bindungslängen und -winkel in den Anionen enthält die folgende Tabelle, in die zum Vergleich auch die entsprechenden Beträge aus einer Röntgenstrukturanalyse^[3] des kristallinen Dihydrats der freien Tetrametaphosphorsäure $\text{H}_4[\text{PO}_2\text{NH}]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) (Molekülsymmetrie S_4 , Wannenkonformation) aufgenommen sind:

	(1)	(2)	(3)
d (Å)			
P–O	1.500	1.498	1.501
P–N	1.673	1.676	1.661
\angle (°)			
O–P–O	117.8	117.7	116.1
O–P–N	107.9	107.5	108.3
N–P–N	108.1	106.9	107.4
P–N–P	131.9	128.9	125.6

In beiden untersuchten Salzen besteht ein komplexes System von Wasserstoffbrücken: Während in (1) sowohl Anion-Wasser-Brücken ($\text{NH}\cdots\text{O}$ und $\text{O}\cdots\text{HO}$) als auch Anion-Anion-Brücken ($\text{NH}\cdots\text{O}$) zur Vernetzung der Struktur beitragen, fehlen in (2) die letztgenannten wegen des höheren Wassergehaltes. Die Koordination der Kationen durch Sauerstoffatome ist sechsfach in (1) (ein Oktaeder und ein

trigonales Prisma, beide verzerrt); bei (2) mit elf Cs—O-Abständen zwischen 3.0 und 4.5 Å bietet sich hingegen eine einfache Beschreibung durch einen charakteristischen Polyeder nicht an.

(1) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, (2) tetragonal in $P 4_2/nmc$ mit ebenfalls $Z = 2$. Zur Sammlung der Daten wurde ein automatisches Diffraktometer (AED nach W. Hoppe der Fa. Siemens) benutzt. Die Bestimmung und Verfeinerung der Strukturen folgte üblichen Methoden. Die abschließenden R-Faktoren waren 0.039 für (1) mit 1579 Reflexen und 0.055 für (2) mit 569 Reflexen.

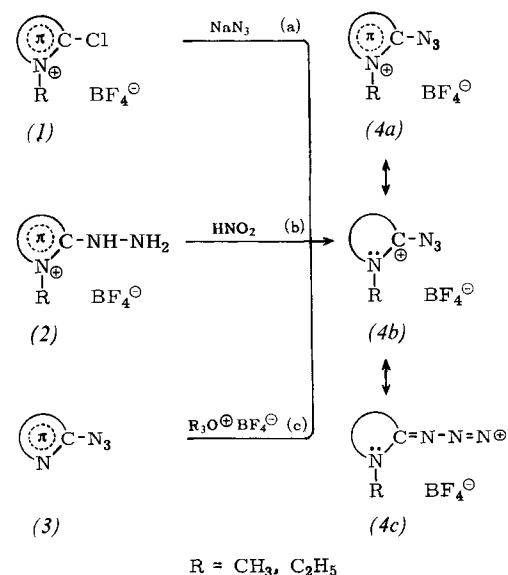
Eingegangen am 12. November 1969 [Z 126]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

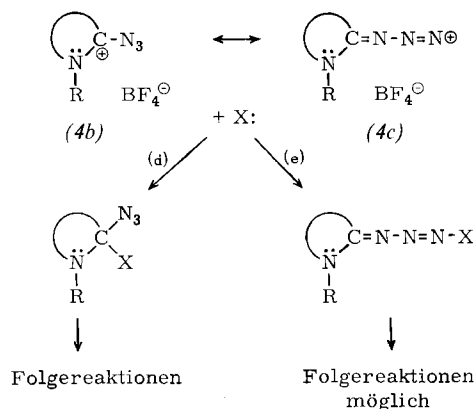
Heterocyclische Azidiniumsalze in der präparativen Chemie

Von H. Balli[*]

Heterocyclische Azidiniumsalze (4)^[1] sind inzwischen auf den Wegen (a), (b) und (c) zugänglich geworden^[1,2]. Es konnten die N-Heteroaromaten Pyridin, Thiazol, 1,2,4-Triazol, Chinolin Isochinolin, Benzimidazol, Benzothiazol, Benzoxazol, Benzoselenazol und Substitutionsprodukte dieser Heterocyklen in die Synthese eingesetzt werden.



Die Salze (4) reagieren als Elektrophile ambidenter Reaktivität auf den Wegen (d) oder (e).



[*] Prof. Dr. D. Mootz

Abteilung für Röntgenstrukturanalyse
Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH
3301 Stöckheim über Braunschweig, Mascheroder Weg 1
Dr. B. Berking
z. Zt.: Crystallography Laboratory, University of Pittsburgh
Pittsburgh, Pa. 15213 (USA)

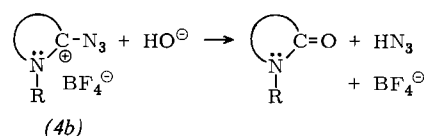
[1] E. Steger u. K. Lunkwitz, J. molecular Structure 3, 67 (1969).
Wir danken Herrn Prof. Dr. Steger und Herrn Dr. Lunkwitz, Dresden, für Substanzproben und Diskussionen.

[2] W. P. Griffith u. K. J. Rutt, J. chem. Soc. (London) A 1968, 2331.

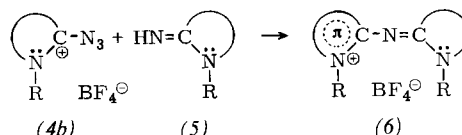
[3] T. Mighelsen, R. Olthof u. A. Vos, Acta crystallogr. 19, 603 (1965).

Harte Basen X reagieren nach Weg (d) unter Substitution der Azidogruppe am harten Carbonium von (4b).

1. Hydrolyse der Azidiniumsalze

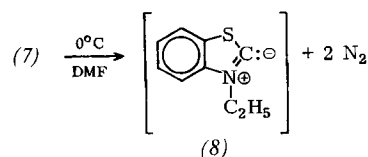
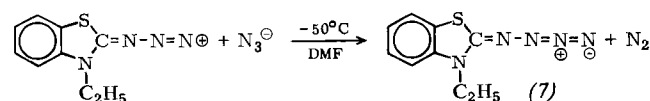


2. Synthese von Azamonomethincyaninen (6) mit den Basen (5)

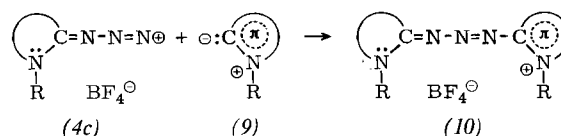


Weiche Basen X reagieren nach Weg (e) unter Addition am endständigen Stickstoffatom der Azidogruppe von (4c), wobei oft Folgereaktionen auftreten.

1. Addition von Azidionen



2. Addition heterocyclischer Ylide wie (8) oder (9); Synthese von Triazatrimethincyaninen (10)^[3]



3. Addition heterocyclischer Hydrazine (11) mit anschließender Oxidation zu Pentaazapentamethincyaninen (12)^[4]