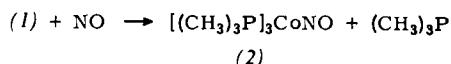


Verzerrung des Tetraeders. Diese Details müssen bei noch tieferer Temperatur untersucht werden.

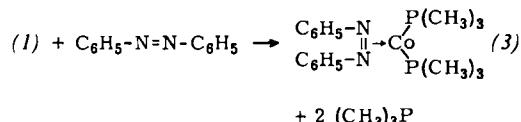
Ohne Katalysator reagiert (1) nicht mit molekularem Wasserstoff. Synthetisiert man (1) aber nach obiger Gleichung in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre, so bildet sich neben (1) auch etwas [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>4</sub>CoH<sup>[8]</sup>, das nach achtstündiger Reaktionsdauer zum Hauptprodukt wird.

Lösungen von (1) absorbieren rasch ein Äquivalent Stickstoffmonoxid unter Bildung des diamagnetischen Tris(trimethylphosphan)nitrosylkobalts (2).



Die Verbindung (2) kristallisiert in wenig empfindlichen roten Nadeln (aus Hexan, Fp = 107 bis 108 °C) und ist bei 60 bis 65 °C/1 Torr unzersetzt sublimierbar. Das NMR-Spektrum zeigt Pseudotriplettstruktur für das (A<sub>9</sub>X)<sub>3</sub>-C<sub>3v</sub>-System der Phosphanliganden, |J<sub>AX</sub> + J<sub>AX'</sub>| = 5.8 Hz<sup>[9]</sup>. Im IR-Spektrum ist die NO-Valenzschwingung mit 1605 cm<sup>-1</sup> die längstwellige, die bisher in Verbindungen vom Typ L<sub>3</sub>Co(NO) beobachtet wurde<sup>[10]</sup>.

Die Verbindung (1) reagiert mit Azobenzol analog dem Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0)<sup>[11, 12]</sup> quantitativ zum Bis(trimethylphosphan)azobenzolkobalt (3), dunkel-violetten Blättchen aus Tetrahydrofuran, Fp = 126 bis 127 °C (Zers.).



Das IR-Spektrum von (3) unterscheidet sich von dem des analogen Nickelkomplexes nur geringfügig in Lage und Intensität der Banden. Dieser Befund deutet zusammen mit dem Ergebnis der magnetischen Messungen [ $\mu = 2.02$  B.M. für (3)] auf eine ausschließliche Koordination der Azogruppe, ohne eine zusätzliche  $\sigma$ -Bindung zwischen Kobaltatom und einer ortho-Position eines Phenylrings<sup>[13]</sup>.

Es erweist sich somit, daß paramagnetische Kobalt(0)-Verbindungen mit Phosphanliganden nicht nur überraschend stabil sind, sondern daß sie auch Substitutionsreaktionen unter Beibehaltung ihres paramagnetischen Valenzzustandes zulassen.

Eingegangen am 22. Februar 1971 [Z 381]

- [1] J. Chatt, F. A. Hart u. D. T. Rosevear, J. Chem. Soc. 1961, 5504.
- [2] Th. Kruck u. W. Lang, Z. Anorg. Allg. Chem. 343, 181 (1966).
- [3] R. A. Shunn, Inorg. Chem. 9, 2567 (1970), und dort zit. Literatur.
- [4] H. J. Keller u. H. Wawersik, Z. Naturforsch. 20b, 938 (1965).
- [5] Th. Kruck, Angew. Chem. 79, 27 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 53 (1967).
- [6] Methode der direkten Substitution wie beschrieben bei K. D. Bartle, D. W. Jones u. S. Maricic, Croatica Chem. Acta 40, 227 (1968).
- [7] Herrn Priv.-Doz. H. J. Keller und Herrn Dr. D. Nöthe vom Institut für Anorganische Chemie der TU München danke ich für die Aufnahmen der EPR-Spektren.
- [8] H. F. Klein, Angew. Chem. 82, 885 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 903 (1970).
- [9] R. K. Harris, Can. J. Chem. 42, 2275 (1964).
- [10] W. Hieber u. K. Heinicke, Z. Anorg. Allg. Chem. 316, 305 (1962).
- [11] H. F. Klein u. J. F. Nixon, Chem. Commun. 1971, 42.
- [12] H. F. Klein u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 82, 885 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 903 (1970).
- [13] R. F. Heck, J. Amer. Chem. Soc. 90, 313 (1968).

## Rotationsbehinderung bei N-silylierten Hydrazinen

Von Otto J. Scherer und Uwe Bültjer<sup>[1]</sup>

In Fortführung unserer Untersuchungen über Schwefel-,<sup>[11]</sup> Arsen- und Antimon-Stickstoff-Rotationsbarrieren<sup>[2]</sup> bei Verbindungen mit Organoelement(iv b)-Liganden am N-Atom studierten wir N-silylierte Hydrazine des Typs (1).

Zu ihrer Darstellung bedienten wir uns zum einen der doppelten Umsetzung metallierten N,N'-Dimethylhydrazins mit Organosiliciumhalogeniden, zum anderen der Spaltung der Si—N-Bindungen durch (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiX<sub>2</sub>-Verbindungen.

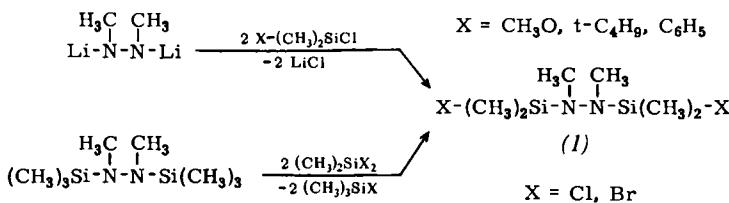


Tabelle. Physikalische Eigenschaften und <sup>1</sup>H-NMR-Daten (60 MHz; 20-proz. Lösung in Toluol) der N-silylierten Hydrazine (1).

(1)	X	Kp (°C/Torr)	$\Delta v(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ (Hz)	T <sub>c</sub> (°C) [a]	$\Delta G_{\text{f},\text{c}}^{\ddagger}$ (kcal/mol)
(a)	CH <sub>3</sub> O	74–78.5			
(b) [b]	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	81–84/3			
(c)	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	98–100/0.7			
(d)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	120–121/0.07	2.5	7	15.4 ± 0.3 [c]
(e)	Cl	46–47/1 [3]	3.7	47	17.4 ± 0.3
(f)	Br	60–61/0.5	4.2	42	17.1 ± 0.3

[a] ± 2 °C.

[b] (1b) wurde aus (1e) und Dimethylamin dargestellt.

[c] Da die Eigenbreite ( $b_e$ ) der (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-Signale 2.0 Hz beträgt, ist nach [6] zu korrigieren:  $k_e = 3.0$ ,  $\Delta G_{\text{f},\text{c}}^{\ddagger} = 15.7 \pm 0.3$ .

Im Gegensatz zu Hydrazin-Derivaten mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>- oder (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-Gruppe<sup>[4]</sup> erlauben die Verbindungen (1) erstmals eine systematische Variation des als Sonde für <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Studien innermolekulärer Bewegungsvorgänge dienenden Liganden.

Während in den Spektren von (1a)–(1c) die an das Si-Atom gebundenen CH<sub>3</sub>-Gruppen sowohl in verschiedenen Konzentrationen und Lösungsmitteln (Chloroform bis –40 °C, Chlorbenzol bis –30 °C, Benzol bis 10 °C, Äthylenchlorid und o-Dichlorbenzol bis 20 °C) als auch bis –75 °C in Toluol isochron sind (was gegen eine ebenfalls diskutierbare zufällige Äquivalenz der chemischen Verschiebungen der beiden CH<sub>3</sub>-Signale spricht), findet man bei (1d)–(1f) zwischen 0 und 35 °C in verschiedenen Lösungsmitteln und Konzentrationen anisochrones Verhalten [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-Dublett]. Sowohl eine Rotationsbehinderung um die N—N- oder Si—N-Bindung als auch eine im Sinne der NMR-Zeitskala langsam ablaufende N-Inversion können dafür verantwortlich sein. Letztere lässt sich aufgrund der  $\Delta G_{\text{f},\text{c}}^{\ddagger}$ -Werte (Tabelle) ausschließen, zumal eine N-gebundene Silylgruppe infolge der Abflachung der N-Pyramide (vgl. dazu auch<sup>[12]</sup>) die Inversionsbarriere<sup>[5]</sup> erniedrigt. Eine Rotationsbehinderung um die Si—N-Bindung ist unwahrscheinlich, weil die Verbindung



(hier kann man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei rascher N-Inversion nur die Si—N- und nicht die N—N-Rotationsbe-

[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer und Dipl.-Chem. U. Bültjer  
Universität Trier-Kaiserslautern und z. Z.  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

hinderung erkennen) bis  $-75^{\circ}\text{C}$  in Toluol nur ein Signal für die  $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Gruppe ergibt<sup>[7]</sup>.

Die Höhe der Energiebarriere der N—N-Rotation wird bei (1) offenbar durch elektronische und nicht durch sterische Effekte beeinflußt. Dies wird dadurch deutlich, daß nur bei den Verbindungen (1d)–(1f) (sie besitzen die bei Aliphaten und Aromaten elektronenziehend wirkenden Liganden X = Cl, Br und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) eine Rotationsbehinderung um die N—N-Bindung nachgewiesen werden kann. Außerdem steigen die ΔG<sub>T</sub><sup>‡</sup>-Werte parallel zur Zunahme des (–I)-Effektes der Liganden X = Cl, Br und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

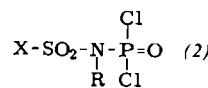
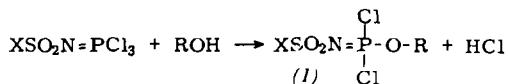
Eingegangen am 22. Februar 1971 [Z 382]

- [1] O. J. Scherer u. R. Schmitt, J. Organometal. Chem. 16, P11 (1969).  
 [2] O. J. Scherer u. W. Janßen, Chem. Ber. 103, 2784 (1970).  
 [3] H. Bock, Z. Naturforsch. 17b, 423 (1962); der Autor erhielt die Verbindung erstmals durch Gasphasenreaktion zwischen *N,N'*-Dimethylhydrazin und Dimethyldichlorsilan;  $^1\text{H-NMR}$ -Daten sind nicht angegeben.  
 [4] a) G. J. Bishop, B. J. Price u. I. O. Sutherland, Chem. Commun. 1967, 672; b) J. R. Fletcher u. I. O. Sutherland, ibid. 1969, 706; c) M. J. S. Dewar u. W. B. Jennings, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3655 (1969); d) J. E. Anderson, D. L. Griffith u. J. D. Roberts, ibid. 91, 6371 (1969); e) M. J. S. Dewar u. W. B. Jennings, Tetrahedron Lett. 1970, 339.  
 [5] Zur Problematik der N-Inversion: a) H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 219 (1970); b) A. Rauk, L. C. Allen u. K. Mislow, Angew. Chem. 82, 453 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 400 (1970); c) J. M. Lehn, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 311 (1970).  
 [6] H. Friebolin, H. G. Schmid, S. Kabuß u. W. Faißt, Org. Magnetic Resonance 1, 147 (1969).  
 [7] Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist bei rascher N-Inversion eine behin- derte Si—N-Rotation nicht auffindbar, wenn die Verbindung in der *gauche*-Form ( $\text{CH}_3$ -Ligand ekliptisch zu Cl) vorliegt.

## Eine neue Umlagerung an der (P=N)-Doppelbindung<sup>[1]</sup>

Von *Herbert W. Roesky* und *Walter Grosse Böwing*<sup>(1)</sup>

*N*-Fluorsulfonyl- oder *N*-Chlorsulfonyl-iminophosphorsäuretrichloride reagieren mit äquimolaren Mengen Methanol oder Äthanol in Methylenechlorid zu *N*-Halogen-sulfonyl-iminophosphorsäurealkylester-dichloriden (1).



	Kp°C/Torr)	Ausb. (%)
(1a): X = F; R = CH <sub>3</sub>	(2a): 29/0.1	90
(1b): X = F; R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2b): 31/0.01	95
(1c): X = Cl; R = CH <sub>3</sub>	(2c): 58/0.01	95
(1d): X = Cl; R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(2d): 68/0.01	80

Die Verbindungen (1) sind mit hoher Ausbeute zugänglich, lassen sich aber nicht unzersetzt destillieren. Sie konnten durch ihre NMR-Spektren und Elementaranalysen charakterisiert werden. Für (1a) und (1b) wird keine  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ -Kopplung beobachtet. Aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren erhält man für (1a) folgende Daten:

[\*] Univ.-Doz. Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. W. Grosse Böwing  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

$\delta_H = -4.46$  ppm (Dublett),  $J_{H-P} = 17.5$  Hz,  $\delta_F = -58.7$  ppm (Dublett),  $J_{F-P} = 4.5$  Hz.

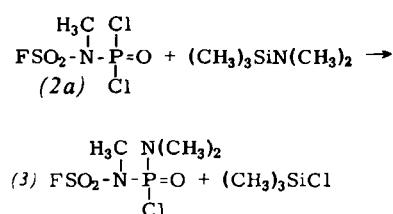
Bei der Alkoholyse von Iminophosphorsäuretrichloriden wurde bisher keine Wanderung der Alkylgruppe beobachtet<sup>[2]</sup>.

Erhitzt man die Verbindungen (1) in Diäthyläther oder Dioxan, so lagern sie sich zu *N*-Halogensulfonyl-*N*-alkylaminophosphorsäuredichloriden (2) um. Die Verbindungen (2a) bis (2d) sind farblose Flüssigkeiten, die im Gegensatz zu den Isomeren (1) im Ölpumpenvakuum unzersetzt destillierbar sind. Für (2a) beobachtet man eine Kopplung zwischen  $^{19}\text{F}$  und  $^1\text{H}$  von 1.2 Hz. Aus den NMR-Spektren erhält man für (2a):  $\delta_{\text{H}} = -3.77$  Hz (2 Dubletts),  $J_{\text{H}-\text{P}} = 10.8$  Hz,  $\delta_{\text{F}} = -52.9$  ppm (2 Quadrupletts),  $J_{\text{F}-\text{P}} = 4.5$  Hz,  $\delta_{\text{P}} = -6.2$  ppm (2 Quadrupletts) [Standard:  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  oder  $\text{CFCl}_3$ , oder 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern]. Die Strukturen der Chlorsulfonylderivate konnten massenspektrometrisch bestätigt werden. Man beobachtet für (2c) neben dem Molekülion 245 (6%) charakteristische Bruchstücke bei  $m/e = 244$  [ $\text{FSO}_2\text{NCH}_2\text{POCl}_2$  (6%)], 210 [ $\text{FSO}_2\text{NCH}_3\text{POCl}$  (100%)], 146 [ $\text{NCH}_3\text{POCl}_2$  (91%)], 130 [ $\text{NCH}_3\text{PCl}_2$  (36%)], 128 [ $\text{CISO}_2\text{NCH}_3$  (26%)] und 117 [ $\text{POCl}_2$  (74%)].

In den IR-Spektren lassen sich die ( $P=N$ )-Valenzschwingung in (1a) und die ( $P=O$ )-Valenzschwingung in (2a) unterscheiden. Für (2a) erhält man: ca. 2960 s<sup>-1</sup>, 1450 sst, 1425 sst, 1290 sst, 1220 sst, 1050 sst, 910 sst, 805 sst, 695 sst, 600 sst, 560 sst, 530 st, 515 sst, 455 m, 400 st ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Die beschriebene Reaktion lässt sich auf andere ( $P=N$ )-Doppelbindungen übertragen.

Die Verbindungen (2) lassen sich nicht aus *N*-Halogen-sulfonylalkylaminen und Phosphoryltrichlorid in Gegen-wart eines tertiären Amines darstellen. Die Verbindung (2a) reagiert im Molverhältnis 1:1 mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$  unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan. Das Produkt (3) destilliert unzersetzt bei  $59^\circ\text{C}/0.01$  Torr.



### *Herstellung von (2a):*

0.1 mol  $\text{FSO}_2\text{N}=\text{PCl}_3$  werden in 500 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Man kühlt den Kolben mit Eis und läßt langsam unter Röhren 0.1 mol  $\text{CH}_3\text{OH}$  verdünnt mit 250 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zutropfen. Nach der Zugabe kocht man eine Stunde unter Rückfluß, damit die HCl-Abspaltung vollständig wird. Anschließend wird Diäthyläther (50 ml) zugegeben und etwa 20 min unter Rückfluß erhitzt. Äther und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Ölumpenvakuum destilliert. Ausbeute: 21 g (90%). Als Nebenprodukt entsteht (2b).

Eingegeben am 2. März 1971 [Z 383]

- [1] 63. Mitteilung über Phosphorverbindungen. – 62. Mitteilung: H. W. Roesky u. L. F. Grimm, Chem. Commun., im Druck.  
 [2] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme-Verlag Stuttgart 1964, Bd XII/2, S. 528.