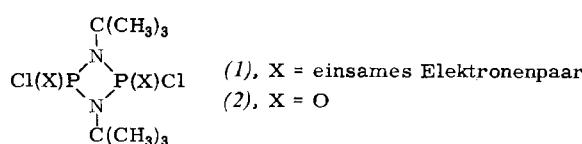


Kristallstruktur von 1,3-Di-tert.-butyl-2,4-trans-dichlor-2,4-dioxo-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin; Stereochemie der Oxidation an Phosphor(III) mit Dimethylsulfoxid

Von Rodney Keat, Ljubica Manojlović-Muir und Kenneth W. Muir^[*]

Die Oxidation von Phosphor(III)-Verbindungen mit Dimethylsulfoxid hat sich als ein einfacher Zugang zu Oxophosphoranan erwießen^[1], jedoch ist die Stereochemie dieser Reaktion bisher unbekannt. Zur Aufklärung des Oxidationsprozesses unter solchem Aspekt sowie der ebenfalls im Detail noch unbekannten^[2] Struktur eines Dioxocyclo-diphosphazans haben wir die Kristallstruktur von 1,3-Di-tert.-butyl-2,4-trans-dichlor-2,4-dioxo-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (2) bestimmt.



An der Luft beständige Kristalle von (2), $F_p = 139\text{--}140^\circ\text{C}$, lassen sich durch Umsetzung der entsprechenden P^{III} -Verbindung (1) mit Dimethylsulfoxid in Methylenechlorid bei -78°C erhalten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsprodukte erscheint ein einziges Signal bei $+7.5\text{ ppm}$ (H_3PO_4 , extern), woraus auf die Bildung nur eines Isomers geschlossen werden kann; es fanden sich auch keinerlei andere Hinweise auf das Vorliegen eines zweiten Isomers. (2) kristallisiert tetragonal, Raumgruppe $\text{P}4_2/\text{n}$ (C_{4h}). Die Elementarzelle mit $a = 13.428$ und $c = 8.152\text{ \AA}$ enthält vier Moleküle, wovon jedes C_i -Symmetrie besitzen muß. Die Intensitäten aller Röntgen-Reflexe mit $\theta(\text{MoK}_\alpha) \leq 30^\circ$ wurden auf einem PDP 8-gesteuerten Hilger-Watts-Y 290-Diffraktometer gemessen. Die Verfeinerung der Struktur (841 signifikante Reflexe, 110 Parameter) nach der Methode der kleinsten Quadrate konvergierte mit $R = 0.036$ und $R_w = 0.042$. Die wichtigsten Ergebnisse der Strukturanalyse sind Abbildung 1 und Tabelle 1 zu entnehmen; da keine wesentlichen Unterschiede bei chemisch äquivalenten Bindungslängen sowie Bindungswinkeln beobachtet wurden, sind in der Tabelle Durchschnittswerte angegeben.

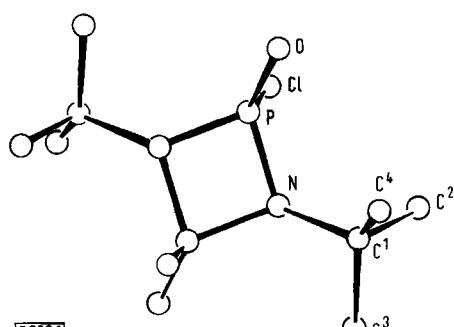


Abb. 1. Perspektivische Darstellung des Molekülgerüsts (ohne H-Atome) von (2).

[*] Dr. R. Keat, Dr. Lj. Manojlović-Muir und Dr. K. W. Muir
Chemistry Department, The University
Glasgow G1 2 8QQ (Großbritannien)

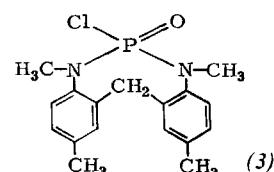
Tabelle 1. Mittlere Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] im Diazadiphosphetidin (2).

| | | | |
|------|----------|------------|-----------|
| P—Cl | 2.007(2) | Cl—P—O | 109.5(1) |
| P—O | 1.448(3) | Cl—P—N | 108.2(2) |
| P—N | 1.661(5) | O—P—N | 121.5(8) |
| N—C | 1.507(5) | N—P—N' [a] | 85.5(2) |
| C—C | 1.518(7) | P—N—P' [a] | 94.5(2) |
| C—H | 1.00(2) | P—N—C | 131.9(18) |

[a] Die Atome N' bzw. P' sind mit N bzw. P durch ein Inversionszentrum verbunden.

Das auffälligste Merkmal der Struktur von (2) ist die *trans*-Anordnung der Cl-Atome, die in der P^{III} -Vorstufe (1) noch *cis*-orientiert sind. Daher ist die Oxidation von (1) zu (2) – unter Vorbehalt der experimentellen Fehlergrenzen – als stereospezifisch anzusehen und verläuft zum einen unter Inversion, zum anderen unter Retention der Konfiguration am Phosphor. Wir können noch nicht entscheiden, ob dieser ungewöhnliche Befund auf kinetische oder thermodynamische Ursachen zurückzuführen ist. Bei der Oxidation cyclischer Phosphite mit HNO_3 oder N_2O_4 hingegen wurde allein Retention am Phosphor gefunden^[3].

Die P—Cl- und P—N-Abstände in (2) sind um 0.098(9) bzw. 0.028(7) \AA kürzer als die entsprechenden Abstände in (1) mit 2.105(9) bzw. 1.689(5) \AA ^[4]. Eine ähnliche geringfügige Verkürzung von P^{III} —N-Bindungen ist auch beim Übergang in ein P^{V} -Sulfid feststellbar^[5]. Bei einem Vergleich mit den Bindungsverhältnissen am annähernd tetraedrisch koordinierten P-Atom im Heterocyclus (3)^[6], fällt auf, daß dort die exocyclischen P=O- und P—Cl-Bindungslängen mit 1.492(5) bzw. 2.069(3) \AA beträchtlich größer sind als die entsprechenden Abstände in (2), während der P—N-Abstand mit 1.644(6) \AA demjenigen in (2) nahekommt. Dies läßt auf eine Verstärkung der P=O- und P—Cl-Bindungen bei Verringerung des N—P—N-Winkels schließen; tatsächlich sind die Bindungslängen in (2) vergleichbar mit denen in POCl_3 (1.456(10) bzw. 1.976(7) \AA)^[7] sowie in $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{NC}_6\text{H}_5-\text{S}\text{PCl}_2$ (1.449(6) bzw. 1.969(6) \AA)^[5], wo die Phosphoratome stark elektrophil sind. Angesichts dieser Unterschiede erscheint es erstaunlich, daß die P—N-Bindungslänge in (3) gegenüber der in (2) nicht stärker verkürzt ist.



[1] H. H. Szmant u. O. Cox, J. Org. Chem. 31, 1595 (1966); E. H. Amonoo-Neizer, S. K. Ray, R. A. Shaw u. B. C. Smith, J. Chem. Soc. 1965, 4296; S. Oae, A. Nakanishi u. S. Kozuka, Tetrahedron 28, 549 (1972).

[2] I. Haiduc: The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Bd. 2. Wiley-Interscience, New York 1970.

[3] J. Michalski, A. Okruszek u. W. Stec, Chem. Commun. 1970, 1495.

[4] K. W. Muir u. J. F. Nixon, Chem. Commun. 1971, 1405.

[5] K. M. Ghouse, R. Keat, H. H. Mills, J. M. Robertson, T. S. Cameron, K. D. Howlett u. C. K. Prout, Phosphorus 2, 47 (1972).

[6] T. S. Cameron, J. C. S. Perkin II, 1972, 591.

[7] K. Olie, Acta Crystallogr. B 27, 1459 (1971).

[8] E. H. Ibrahim, R. A. Shaw, B. C. Smith, C. P. Thakur, M. Woods, G. J. Bullen, J. S. Rutherford, P. A. Tucker, T. S. Cameron, K. D. Howlett u. C. K. Prout, Phosphorus 1, 153 (1971).

Das in (1) leicht gefaltete Ringsystem ist in (2) eingebnet. Dies kann sowohl auf die Änderung im Oxidationszustand der Phosphoratome zurück gehen als auch ein Effekt der Orientierung der Chloratome zueinander sein, da das *trans*-Isomer des strukturell verwandten Dithiocyclodiphosphazans $[C_6H_5(S)P—NC_2H_5]_2$ einen planaren Ring, das *cis*-Isomer hingegen einen gefalteten Ring besitzt^[18].

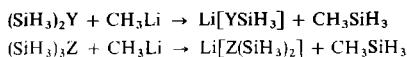
Eingegangen am 25. Oktober 1972 [Z 768]

Lithium-Derivate von Silanol und verwandten Verbindungen

Von *Stephen Cradock, E. A. V. Ebsworth, Hans Moretto, David W. H. Rankin und W. John Savage* [*].

Während Disilylphosphan sich bei geringem Druck noch als relativ stabil erweist, gilt dies nicht für Silanthiol sowie Silanselenol; Silanol ist bisher nicht bekannt^[11]. Eine direkte Synthese von Alkalimetall-Derivaten dieser Verbindungen erscheint daher wenig aussichtsreich.

Wir haben gefunden, daß sich Methylolithium in Diäthyläther bei 227°K in wenigen Minuten glatt mit Silylverbindungen des Typs $(\text{SiH}_3)_2\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$)^[2] oder $(\text{SiH}_3)_3\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{P}, \text{As}$) umsetzt. Ungefähr 90% des nach



entstehenden Methylsilans wird dabei freigesetzt. Die entsprechenden Lithium-Derivate lassen sich nach Abziehen des Lösungsmittels unter verminderter Druck als farblose, kristalline Feststoffe isolieren. Sie wurden anhand ihrer Raman-Spektren (fest oder in Lösung; vgl. Tabelle 1 und 2) charakterisiert.

Tabelle 1. Raman-Spektren (cm^{-1}) von Lithium-silanthiolat und -silanelenat $\text{Li}[\text{YSiH}_3]$ in Diäthyläther.

| Y=S | Y=Se | Zuordnung |
|----------------|----------------|--------------------|
| 2130 m, p | 2118 m, p | v ₁ SiH |
| 945 s(br), dp | 940 s(br), dp | δSiH ₃ |
| 655 ss(br), dp | 624 ss(br), dp | ρSiH ₃ |
| 565 st, p | 429 sst, p | vSiY |

Tabelle 2. Raman-Spektren (cm^{-1}) von Lithium-disilylphosphid und -disilylarsenid $\text{Li}_2[\text{Z}(\text{SiH}_3)_2]$ in Diäthyläther.

| Z = P | Z = As | Zuordnung |
|----------------|---------------|------------------------------------|
| 2105 m, p | 2110 m, p | v, SiH |
| 940 s(br), dp | 930 m(br), dp | δ SiH ₃ |
| 635 ss(br), dp | 580 s(br), dp | ρ SiH ₃ |
| 495 m, dp | — | v _a , Si ₂ Z |
| 470 st, p | 374 sst, p | v _s , Si ₂ Z |
| 145 s, p? | 122 s, p? | δ Si ₂ Z |

Die ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindungen zeigen im allgemeinen das erwartete SiH -Singulett mit Satelliten, die auf ^{29}Si natürlicher Häufigkeit zurückzuführen sind [$^1\text{J}(\text{SiH}) \approx 200 \text{ Hz}$]. Unter heteronuclearer Entkopplung findet man bei $\text{Li}[\text{YSiH}_3]$ das ^{29}Si -Spektrum wie zu erwar-

[*] Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth, Dr. S. Cradock, Dr. H. Moretto,
Dr. D. W. H. Rankin und Dr. W. J. Savage
Department of Chemistry, Edinburgh University
West Mains Road, Edinburgh EH 9 3JJ (Schottland)

ten als Quartett scharfer Linien, während das ^{29}Si -Spektrum bei $\text{Li}[\text{Z}(\text{SiH}_3)_2]$ aus einem Quartett von Quartetts [$^3\text{J}({}^{29}\text{SiH})$] besteht. Im Falle $\text{Z}=\text{P}$ erscheint die SiH -Hauptresonanz bei Raumtemperatur als Dublett [$^2\text{J}({}^{31}\text{PH})=15.5\text{ Hz}$], und heteronucleare Entkopplung ergibt das ^{31}P -Spektrum als Heptett. Im Falle $\text{Y}=\text{Se}$ erscheinen bei tiefer Temperatur durch ^{77}Se hervorgerufene Satellitensignale [$^2\text{J}({}^{77}\text{SeH})=11\text{ Hz}$]; sie kollabieren oberhalb 273°K vermutlich aufgrund eines Austauschprozesses. Bei 253°K lässt sich das ^{77}Se -Spektrum als Quartett beobachten.

LiSSiH₃ sowie LiSeSiH₃ reagieren in Lösung mit Trimethylchlorsilan zum Disilathian H₃Si—S—Si(CH₃)₃ bzw. Disilaselenan H₃Si—Se—Si(CH₃)₃, die durch ihre Schwingungsspektren charakterisiert wurden. Wir untersuchen zur Zeit das Leistungsvermögen der neuen Lithiumsalze für weitere Synthesen.

Eingegangen am 11. Dezember 1972 [Z 776]

[1] C. Glidewell, D. W. H. Rankin u. G. M. Sheldrick, Trans. Faraday Soc. 65, 1409 (1969).

[2] *S. Cradock, E. A. V. Ebsworth u. H. F. Jessep, J. C. S. Dalton 1972, 359.*

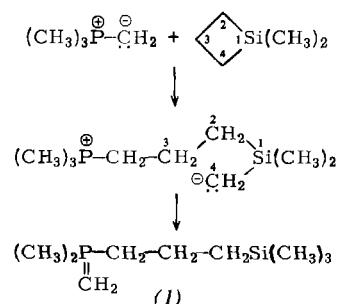
Anormale Silacyclobutan-Ringöffnung durch Alkyliden-trialkylphosphorane^[1]

Von *Hubert Schmidbaur* und *Walter Wolf* [*]

Ein Überblick über die Chemie der Silacyclobutane^[2] zeigt, daß sowohl elektrophile^[3] als auch nucleophile Ringöffnungsreaktionen^[4] ausschließlich an einer der Si—C-Bindungen angreifen. Auch Monosilacyclobutan-Ringe werden also in der Regel – z. B. mit Phenyllithium^[4] – am „Schloß“ geöffnet, nicht aber unter C—C-Trennung. Gleichermaßen gilt für die Carben-Einschiebung mit Organoquecksilberverbindungen^[5], wenngleich hier zusätzlich C—H-Insertionen vorkommen.

Bei Versuchen zur Silylierung von Phosphor-yliden mit Silacyclobutanen haben wir nun gefunden, daß die ylidischen Carbanion-Funktionen das gespannte Ringsystem unerwartet am C-Atom in 3-Stellung angreifen. Unter heterolytischer C—C-Spaltung entsteht dabei ein neues, jetzt siliciumständiges Carbanion, das sich unter Prototropie zu einem neuen Phosphor-ylid stabilisiert. Aus Methylen-trimethylphosphoran^[6] und 1,1-Dimethylsilacyclobutan^[2] bildet sich so bei -10°C in Diäthyläther in fast quantitativer Ausbeute Methylen-dimethyl-(3-trimethylsilyl-n-propyl)phosphoran (1).

Bei der zuletzt genannten Isomerisierung wird aus bekannten Gründen¹⁷¹ ein Proton aus einer der *P*-Methylgruppen abgezogen. (1), $K_p = 47^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$, $F_p = -10^\circ\text{C}$, ist ana-



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