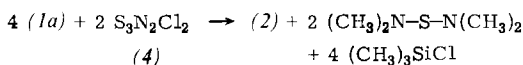


Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang die Reaktion von $S_3N_2Cl_2$ (4) mit SiN-Verbindungen. Läßt man beispielsweise (4) im Molverhältnis 1:2 mit (1a) reagieren, so entsteht als Zwischenprodukt S_4N_4 (2).



(2) liegt hier in besonders reaktiver Form vor und setzt sich mit weiterem (1a) nach der ersten Reaktionsgleichung vollständig zu (3a) um.

Die Verbindungen (3) sind intensiv rot^[5], ölige Flüssigkeiten, die bei vermindertem Druck unzersetzt destillieren und mit Halogeniden RX reagieren^[6].

(3a) zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die erwarteten zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 3:2 bei $\delta_{(\text{CH}_3)_3\text{Si}} = -0.33$ und $\delta_{(\text{CH}_3)_2\text{N}} = -2.93$ ppm gegen $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, extern. Im IR-Spektrum beobachtet man Absorptionen bei 2990 s, 2980 s, 2890 s, 1452 st, 1255 sst, 1187 sst, 1037 s, 962 sst, 850 sst, 760 st, 673 st, 633 st, 471 cm^{-1} (kapillar zwischen KBr-Platten). Die Banden um 2900 cm^{-1} werden der C—H-Valenz-, die bei 1452 cm^{-1} einer entsprechenden Deformationsschwingung zugeordnet. Die starken Banden bei 1255 und 1187 cm^{-1} gehören zu S=N-Valenzschwingungen.

Einschiebungsreaktionen mit S_4N_4 an anderen Organometallderivaten werden zur Zeit untersucht.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0.05 mol $S_3N_2Cl_2$ bzw. 0.1 mol S_4N_4 werden in 100 ml CH_2Cl_2 in einem Zweihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Rückflußkühler suspendiert bzw. teilweise gelöst. Dazu läßt man 0.2 mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiNR}_2$ so zutropfen, daß das Methylenchlorid gerade siedet. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt im Ölpumpenvakuum destilliert. Die Umsetzung verläuft mit nahezu quantitativer Ausbeute an (3)^[7].

Eingegangen am 9. März 1973 [Z 815a]

[1] O. J. Scherer, *Organometal. Chem. Rev. A* 3, 281 (1968).

[2] H. W. Roesky u. O. Petersen, *Angew. Chem.* 84, 946 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 918 (1972).

[3] H. W. Roesky u. H. Wier, unveröffentlicht.

[4] M. Becke-Goehring u. E. Fluck in C. B. Colburn: *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*. Elsevier, Amsterdam 1966, S. 150–240.

[5] W. Fries, Dissertation, Universität Heidelberg 1962.

[6] H. W. Roesky u. G. Remmers, unveröffentlicht.

[7] Die Zusammensetzung der Verbindungen (3) wurde durch vollständige Elementaranalyse gesichert.

Eine neuartige kovalente Azid-Reaktion in der Phosphorchemie^[**]

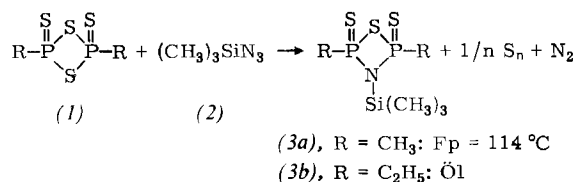
Von Herbert W. Roesky und Michael Dietl^[*]

Die bekannte Azid-Reaktion zur Darstellung von Phosphazenen ist mit den Namen Staudinger und Horner verbunden.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. M. Dietl
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

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

den: Dabei werden Phosphan-Derivate mit Alkyl-, Aryl- oder Carbonsäureaziden umgesetzt^[1–4]. Läßt man cyclische Alkyldithiophosphonsäureanhydride (1) mit Natriumazid reagieren, so führt dies zur vollständigen Spaltung des Ringes^[5]. Im Gegensatz dazu bilden sich aus Trimethylsilylazid (2) und (1) in quantitativer Ausbeute Heterocyclen des Typs (3).



Die Abspaltung von Schwefel und Stickstoff setzt bereits bei Raumtemperatur ein. Ein Überschuß von (2) bewirkt keinen weiteren Stickstoffeinbau.

(3a) ist farblos und sublimierbar und konnte aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrums eindeutig identifiziert werden^[6]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe ein Singulett bei $\delta = -0.53$ ppm und für die CH_3P -Gruppen ein Dublett bei $\delta = -2.52$ ppm mit $J_{\text{HCP}} = 14.5$ Hz (gegen $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, extern; Lösung in CH_2Cl_2). Im Massenspektrum beobachtet man für m/e neben dem Molekül-Ion 275 (58%) folgende charakteristische Bruchstücke: M— CH_3 260 (67%), M— 2CH_3 245 (1%), M— SCH_3 228 (3%), M— 2S 211 (7%), M— S_2CH_3 196 (10%), $(\text{CH}_3)_3\text{SiNPS}_2$ 182 (5%), $(\text{CH}_3)_2\text{P}_2\text{S}_2\text{N}$ 170 (12%), $(\text{CH}_3)_3\text{SiNP}_2\text{CH}_3$ 164 (10%), $(\text{CH}_3)_3\text{SiNPS}$ 150 (100%), $(\text{CH}_3)_2\text{P}_2\text{SN}$ 138 (10%), $(\text{CH}_3)_3\text{SiNP}$ 118 (26%), $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 73 (62%), PS 63 (11%), PN 45 (20%), S 32 (65%).

Das IR-Spektrum von (3a) (KBr-Preßling) weist Banden bei 2970 s, 2910 s, 1398 sst, 1300 sst, 1295 sst, 1286 st, 1255 sst, 985 sst, 910 sst, 845 sst, 770 sst, 758 sst, 700 sst, 620 sst, 541 st, 430 sst, 412 sst, 340 st und 320 cm^{-1} auf. Es unterscheidet sich vom Spektrum von (1a) besonders im Bereich der (HCSi)-Deformationsschwingung.

Arbeitsvorschrift:

Zur Aufschlammung von 22 g (0.1 mol) $(\text{CH}_3)_3\text{PS}_2$ in 300 ml CH_2Cl_2 werden 11.5 g (0.1 mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ unter Rühren zugetropft. Es setzt sofort heftige Gasentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch kurze Zeit erwärmt und dann unter Stickstoff vom ausgefallenen Schwefel abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand entweder aus CCl_4 umkristallisiert oder im Ölpumpenvakuum sublimiert. Die Ausbeute ist quantitativ (27 g).

Eingegangen am 9. März 1973 [Z 815b]

[1] H. Staudinger u. J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 2, 635 (1919).

[2] H. Staudinger u. E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* 4, 861 (1921).

[3] L. Horner u. A. Gross, *Liebigs Ann. Chem.* 591, 117 (1955).

[4] W. Kesting, *J. Prakt. Chem.* 105, 242 (1923).

[5] G. Schrader, *DBP 1 104 506* (1961); *Chem. Abstr.* 56, 1482h (1962).

[6] E. Fluck u. H. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 354, 113 (1967).