

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen (1) und (4)–(7): δ_{TMS} -Werte in ppm [a].

Verb.	T [°C]	C-1,6	C-2,5,7,10	C-3,4,8,9	C-11	CH_3	CN	CH_2	Solvens/Locksignal
(1) [b]	+35	114.6	128.7	126.1	34.8	—	—	—	$\text{CS}_2/[\text{D}_6]\text{-Aceton}$
	−110	113.7	128.6	125.9	34.2	—	—	—	$\text{CS}_2/[\text{D}_6]\text{-Aceton}$
(4a)⇌(5a)	+107	79.8	126.9	120.7	16.2	17.3	—	—	$\text{C}_4\text{Cl}_6/[\text{D}_8]\text{-Dioxan}$
	+35	81.7	126.7	120.6	16.9	17.2	—	—	$\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$
	−110	89.3	126.3	120.8	20.0	17.1	—	—	$\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$
(4b)⇌(5b)	+35	67.1	126.9 126.2 124.5 123.2	12.5	13.6	12.5	119.0	—	CD_2Cl_2
	−40	64.6	127.0 126.1 124.5 122.8	12.2	12.2	12.0	119.5	—	CD_2Cl_2
	−80	62.6	127.2 126.2 124.5 122.7	11.3	11.3	11.7	119.9	—	CD_2Cl_2
(4c)⇌(5c)	+30	57.8	8 Signale zwischen 137.8	14.9	—	—	118.0	29.9	CD_2Cl_2
	−80	54.0	(137.6) und 123.2 (122.7)	12.9	—	—	118.3	28.7	CD_2Cl_2
(6)		20.1	31.9 124.4	12.9	—	—	—	—	CDCl_3
(7)		18.1	31.4 125.7	21.6	17.0	—	—	—	CDCl_3

[a] Alle Spektren wurden mit der Fourier-Transformtechnik unter Breitband- ^1H -Entkopplung aufgenommen; Meßfrequenz 22.6 MHz, Gerät Bruker HX-90.

[b] Vgl. auch [9]; die Zuordnung aller ^{13}C -Resonanzen konnte inzwischen durch die Beobachtung typischer „fingerprints“ im unentkoppelten Spektrum nach [11] experimentell gesichert werden.

relativ geringe Abstand zwischen C-1 und C-6 in (1) ($2.26 \text{ \AA}^{[2d]}$) die Ausbildung der Cyclopropanbindung begünstigt^[17].

Eingegangen am 30. März, in veränderter Form am 4. Mai 1973 [Z 831]

[1] E. Vogel u. H. D. Roth, *Angew. Chem.* 76, 145 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 228 (1964).

[2] a) ESR: F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll u. E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 48, 1494 (1965); b) Elektronenbeugung: L. K. Montgomery u. J. Croetzer, persönliche Mitteilung; c) ^1H -NMR: H. Günther, *Z. Naturforsch.* 20b, 948 (1965); d) Röntgen-Strukturanalyse: M. Dobler u. J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 48, 1429 (1965); e) Photoelektronenspektrum: R. Boschi, W. Schmidt u. J.-C. Gfeller, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4107; f) UV: H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel u. J.-P. Weber, *Helv. Chim. Acta* 49, 2017 (1966); g) Bildungsenthalpie: W. Bremser, R. Hagen, E. Heilbronner u. E. Vogel, *ibid.* 52, 418 (1969); h) Dipolmomente: W. Bremser, H. T. Grunder, E. Heilbronner u. E. Vogel, *ibid.* 50, 84 (1967).

[3] a) M. Görlitz u. H. Günther, *Tetrahedron* 25, 4467 (1969); b) E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2207 (1971); E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer u. H. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* 759, 1 (1972), und dort zit. Lit.

[4] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* 20, 237 (1969); E. De Cleur, Dissertation, Universität Köln 1969.

[5] V. Rautenstrauch, H.-J. Scholl u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 80, 278 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 288 (1968).

[6] H. Günther u. H.-H. Hinrichs, *Liebigs Ann. Chem.* 706, 1 (1967).

[7] Unklar bleibt, wie der durch Röntgen-Strukturanalyse für (4a) ermittelte C-1—C-6-Abstand von 1.80 \AA im Festkörper zu deuten ist (R. Bianchi, A. Mugnoli u. M. Simonetta, *Chem. Commun.* 1972, 1073).

[8] Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie [10] erweist sich hier der ^1H -NMR-Spektroskopie überlegen, da sie mit den Resonanzen von C-1,6 und C-11 über die empfindlicheren Sonden für die Valenztautomerie (4)⇌(5) verfügt. Die durch den chemischen Austausch bedingten Änderungen der Resonanzfrequenz betragen ca. 2000 Hz (C-1,6), in der ^1H -NMR-Spektroskopie dagegen weniger als 100 Hz (Perimeterprotonen). Ferner sind die ^{13}C -NMR-Spektren nicht durch Spin-Spin-Kopplung kompliziert. Frühere ^1H -NMR-Tieftemperaturmessungen führten dementsprechend nicht zu klaren Ergebnissen.

[9] H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 85, 261 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 243 (1973).

[10] H. Günther u. T. Keller, *Chem. Ber.* 103, 3231 (1970).

[11] H. Günther, H. Schmickler u. G. Jikeli, *J. Magn. Resonance*, im Druck.

[12] E. Vogel u. V. Rautenstrauch, unveröffentlicht.

[13] Synthese: E. Vogel u. F. A. Straube, noch unveröffentlicht.

[14] Bei 11,11-Dimethylen-1,6-methano-[10]annulen [13] sind C-1 und C-6 im Vergleich zu (1) entschirmt ($\delta = 123.2 \text{ ppm}$). Hier könnte die Einführung des Dreirings eine Aufweitung des Winkels C-1—C-11—C-6 und damit eine Abstandsvergrößerung zwischen C-1 und C-6 zur Folge haben. Es ist noch ungeklärt, ob die erwähnte Entschirmung das Resultat einer Gleichgewichtsverlagerung ist, oder ob darin die mit dem Abstand variierende Überlappung der $2p_z$ -Orbitale an C-1 und C-6 im aromatischen System, die experimentell belegt ist [2a,e,f], zum Ausdruck kommt

[15]. Auch ein „normaler“ Substituenteneffekt (Ersatz der H-Atome an C-11 durch $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) könnte Ursache der Entschirmung sein, doch scheint diese Möglichkeit nach den Befunden für (6) und (7) wenig wahrscheinlich.

[15] Vgl. dazu A. V. Kemp-Jones, A. J. Jones, M. Sakai, C. P. Beeman u. S. Masamune, *Can. J. Chem.* 51, 767 (1973).

[16] Für das vergleichbare Norcaradien-Cycloheptatrien-System fanden wir in einem Fall eine Barriere ΔG^\ddagger von 8–9 kcal/mol [3a]. Die Aufspaltung der ^{13}C -Resonanzen wird hier bereits bei ca. -90°C beobachtet (H. Günther, W. Peters u. R. Wehner, unveröffentlicht). Da bei (4a)⇌(5a) selbst bei -110°C noch keine Linienverbreiterung festzustellen war, erhält man aufgrund des bekannten Zusammenhanges zwischen Koaleszenztemperatur und Freier Aktivierungsenthalpie für einen δv -Wert von 2000 Hz [8, 10] für dieses System $\Delta G^\ddagger < 6.6 \text{ kcal/mol}$.

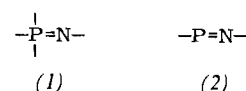
[17] Da hier unseres Wissens erstmals eine Valenztautomerie zwischen Aromat und Olefin gefunden wurde, sind die energetischen Aspekte des Systems (4)⇌(5) von besonderem Reiz. Aus den ^{13}C -Daten läßt sich für (4a)⇌(5a) ein ΔH^\ddagger -Wert in der Größenordnung von 0.2 kcal/mol zugunsten von (4a) abschätzen. Die Frage, ob der dynamische Vorgang auch einer Valenztautomerie vom Typ (2)⇌(3) zugeschrieben werden kann, läßt sich mit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie nicht beantworten. Diese Möglichkeit kann man jedoch aufgrund der UV-Spektren, die in allen Fällen die für das delokalisierte 10π -System charakteristischen Banden [2a,f] aufweisen, ausschließen. (Wir danken Herrn Dr. W. A. Böll für eine Diskussion zu diesem Punkt.)

Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan, ein Phosphazen mit dreibindigem Phosphor^[1]

Von Edgar Niece und Wilhelm Flick^[*]

Verbindungen des vierfach koordinierten Phosphors vom Typ (1) sind als Phosphazene, Phosphinimide, Phosphornitride oder Phosphoranylidene bekannt^[2].

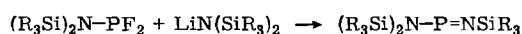
Hingegen konnte die Existenz eines Derivats des dreibindigen Phosphors mit dem Strukturmerkmal eines Phosphazens (2) bisher nicht bewiesen werden^[3].



Uns gelang durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)aminodifluorophosphan^[4] mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid zu Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan

[*] Dr. E. Niece und cand. chem. W. Flick
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8 9

(3) erstmals die Synthese eines Phosphazens der Koordinationszahl 2.



(3)



(3) ist eine schwach gelbgrüne, äußerst hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die rein unterhalb 0°C unter Lichtabschluß über längere Zeit haltbar ist; schon Spuren von Verunreinigungen bewirken jedoch raschen Zerfall zu einem schwarzbraunen Produkt.

Zusammensetzung und Struktur der Verbindung wurden anhand der Elementaranalyse, des Massen-, Schwingungs- und 1H -, ^{29}Si -, ^{31}P -NMR-Spektrums sowie einiger charakteristischer Reaktionen gesichert.

Massenspektrum in m/e (rel. Intensität): 278 (74%) M, 263 (100%) M-CH₃, 248 (1%) M-2CH₃, 218 (4%) M-4CH₃, 205 (8%) M-Si(CH₃)₃, 203 (22%) M-5CH₃ sowie weitere Bruchstücke.

Schwingungsspektrum (IR, Raman; fl.) im Bereich 1500 > $\tilde{\nu}$ > 400 cm⁻¹: \approx 1430 m, br, 1435 0.2 (dp); -, 1407 1.4 (dp); 1397 m, - alle $\delta_{as}(CH_3)$; \approx 1280 Sch, 1282 (?); 1265 Sch, 1264 (p); 1253 sst, 1253 (p); 1244 st, 1242 (?) alle $\delta_s(CH_3)$ und $\nu(P=N)$ (rel. Gesamtintensität 9.5); 939 sst, 937 0.7 (dp) $\nu_{as}(SiN)$; 897 st, 896 0.6 (p) $\nu(PN)$; 865 Sch, 865 0.4 (dp); 846 sst, br, 850 0.1 (?); 835 Sch, 836 0.7 (dp) alle $\rho_{as}(CH_3)$; 768 m, 770 0.1 (dp); 753 m, 753 1.2 (dp) beide $\rho_s(CH_3)$; 681 st und 675 st, \approx 680 5.0 (dp); 645 m, 648 8.0 (p); 621 m, 623 1.5 (p) alle $\nu(SiC)$; 588 s, 590 9.5 (p); 449 s, 450 8.5 (p) $\nu(SiN)$ und $\nu_s(SiN)$.

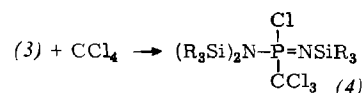
1H -NMR-Spektrum (20-proz. Lsg. in C₆H₁₂; TMS intern): bei 25°C: Silylimino-H: $\delta = -0.10$ ppm ($J_{H^{13}C} = 122.5$, $J_{H^{29}Si} = 6.6$ Hz), Silylamino-H: $\delta = -0.31$ ppm (d), $J_{HP} = 1.52$ Hz ($J_{H^{13}C} = 121$, $J_{H^{29}Si} = 6.9$ Hz). Koaleszenz der Silyl-Signale bei 77°C^[5]. Mit $\Delta\nu = 12.6$ Hz (60 MHz) errechnet sich daraus ΔG_c^* zu 18.3 kcal/mol.

Das 1H -entkoppelte ^{29}Si -NMR-Spektrum (reine Substanz, TMS extern) zeigt zwei Dubletts im Intensitätsverhältnis 2:1 mit einem stärker abgeschirmten ^{29}Si -Kern in der Silyliminogruppe und einer größeren ^{29}Si - ^{31}P -Wechselwirkung in der Si-N=P-Gruppierung: Silylimino- ^{29}Si : $\delta = 2.2$ ppm, $J_{SiP} = 26.8$ Hz; Silylamino- ^{29}Si : $\delta = -8.2$ ppm, $J_{SiP} = 9.1$ Hz.

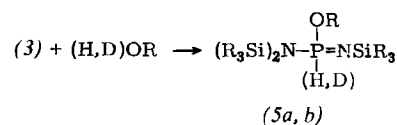
Ein entsprechendes Verhalten in $\delta_{^{29}Si}$ und J_{SiP} zeigen auch N-silylierte N=P-N-Verbindungen mit vierfach koordiniertem Phosphor^[5a].

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (20-proz. Lsg. in C₆H₁₂; H₃PO₄ extern) beobachtet man das Resonanzsignal $\delta = -325.5$ ppm bei extrem tiefem Feld in einem Bereich, der von keiner bekannten Phosphorverbindung erreicht wird^[6]. Ein Vergleich mit den chemischen Verschiebungen von dreifach koordinierten Aminophosphanen ($\delta = -78.4$ bis -133.6 ppm bei Verbindungen des Typs P(NR₂)₃^[6]) zeigt eine Frequenzverschiebung von ca. 200 ppm nach tieferem Feld beim Aminoiminophosphan – ein Befund, der auch beim Übergang von Alkyl- oder Arylphosphanen zu den mesomeriestabilisierten Verbindungen des dreibindigen Phosphors mit der Koordinationszahl 2, den Phosphabenzolen^[7], erhalten wird. Eine geringe Abschirmung des ^{31}P -Kerns zeigt auch das kürzlich beschriebene Dialkylaminophosphan-Kation, $\overline{CH_2(CH_3)N-P-N(CH_3)_2}^+$ ($\delta_{^{31}P} = -274$ ppm^[8]), in dem der Phosphor ebenfalls an zwei Stickstoffatome koordiniert ist.

Die hohe Reaktivität des beträchtlich elektrophilen Phosphazens (3) äußert sich in einer Reihe exothermer 1,1-Additionsreaktionen^[4] am Phosphor wie z. B.



(4): Ausbeute 95%; $K_{p,0.2} = 118-119^\circ C$; $\nu(P=N) = 1365$ cm⁻¹; ^{31}P -NMR (30-proz. Lsg. in C₆H₁₂; H₃PO₄ extern): $\delta = -3.8$ ppm.



(5): Ausbeute 70-75%; $K_{p,0.2} = 72$ bzw. $74^\circ C$; $\nu(P=N) = 1310-1315$, $\nu(PH) = 2380$, $\nu(PD) = 1715$ cm⁻¹; ^{31}P -NMR (30-proz. Lsg. in C₆H₁₂; H₃PO₄ extern): $\delta = -4.1$ ((5a)), -3.8 ((5b)) ppm, $^1J_{PH} = 587.7$, $^1J_{PD} = 90.0$, $^3J_{HP} = 13.5$ ((5a,b)) Hz.

Arbeitsvorschrift:

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Topfrichter werden zur Suspension von 100 g (0.6 mol) LiN(SiR₃)₂ in 300 ml Petroläther 40/60 unter Rühren bei Raumtemperatur 85 g (0.37 mol) PF₂N(SiR₃)₂ zugeotropft. Nach 3-4 Std. Rühren wird das Lösungsmittel weitgehend abgezogen und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktionierend destilliert. Die zwischen 50-60°C/0.01 Torr übergehende Fraktion wird während 20 Std. bei Raumtemperatur und 0.01 Torr von restlichem PF₂N(SiR₃)₂ befreit. Erneute Destillation ergibt bei 62-63°C/0.01 Torr 55 g (53%) reines (3).

Eingegangen am 6. Dezember 1972, ergänzt am 4. Juni 1973 [Z 793]

[1] Auszugsweise vorgetragen auf dem IV. Europäischen Fluorsymposium in Ljubljana, Jugoslawien, August 1972. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[2] H. R. Allcock: Phosphorus-Nitrogen Compounds. Academic Press, New York 1972.

[3] R. F. Hudson: Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry. Academic Press, New York 1965.

[4] E. Niecke u. W. Flick, noch unveröffentlicht.

[5] Eine intramolekulare 1,3-Silylgruppenwanderung oberhalb Raumtemperatur wurde kürzlich auch für R₃SiN=P(OCH₃)₂N(SiR₃)₂ beobachtet: O. J. Scherer u. R. Thalacker, Z. Naturforsch. 27b, 1429 (1972).

[5a] E. Niecke, noch unveröffentlicht.

[6] M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, L. H. Letcher, V. Mark u. J. R. Van Wazer, Top. Phosphorus Chem. 5, 236 (1967).

[7] G. Märkl u. D. Matthes, Angew. Chem. 84, 1067 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 1017 (1972) sowie zit. Lit.

[8] S. Fleming, M. K. Lupton u. K. Jekot, Inorg. Chem. 11, 2534 (1972).

Carbosilane mit neuem Silicium-Kohlenstoff-Gerüst („Silascaphane“^[**])

Von Gerhard Fritz, Gerwig Marquardt und Heinz Scheer^[*]

Die weitere Trennung der Produkte der Pyrolyse (ca. 700°C, Gasphase) von Tetramethylsilan (TMS)^[1] führte

[*] Prof. Dr. G. Fritz, Dr. G. Marquardt und Dr. H. Scheer
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
75 Karlsruhe 1, Englerstraße 11

[**] Wegen der Kompliziertheit der IUPAC-Nomenklatur schlagen wir vor, solche Verbindungen mit alternierend besetzten, starren SiC-Sechsringen in Boot-Form (Lat. scapha) als „Silascaphane“ zu bezeichnen, z. B. (1) als 3,7,11,15-Tetramethyl-1,3,5,7,9,11,13,15-octasiladodecascaphan, wobei die Numerierung der Atome mit der offiziellen Nomenklatur übereinstimmt.