

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen (1) und (4)-(7);  $\delta_{\text{TMS}}$ -Werte in ppm [a].

Verb.	T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	C-1,6	C-2,5,7,10	C-3,4,8,9	C-11	$\text{CH}_3$	CN	$\text{CH}_2$	Solvans/Locksignal
(1) [b]	+35	114.6	128.7	126.1	34.8	—	—	—	$\text{CS}_2/[D_6]-\text{Aceton}$
	-110	113.7	128.6	125.9	34.2	—	—	—	$\text{CS}_2/[D_6]-\text{Aceton}$
(4a) $\rightleftharpoons$ (5a)	+107	79.8	126.9	120.7	16.2	17.3	—	—	$\text{C}_4\text{C}_6/[D_6]-\text{Dioxan}$
	+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) $\rightleftharpoons$ (5b)	+35	67.1	126.9 126.2 124.5 123.2			13.6	12.5	119.0	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
	-40	64.6	127.0	126.1	124.5	122.8	12.0	119.5	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
	-80	62.6	127.2	126.2	124.5	122.7	11.3	119.9	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
(4c) $\rightleftharpoons$ (5c)	+30	57.8	8 Signale zwischen 137.8 (137.6) und 123.2 (122.7)			14.9	—	118.0	29.9
	-80	54.0			12.9	—	118.3	28.7	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$
(6)	20.1	31.9	124.4	12.9	—	—	—	—	$\text{CDCl}_3$
(7)	18.1	31.4	125.7	21.6	17.0	—	—	—	$\text{CDCl}_3$

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

[b] Vgl. auch [9]; die Zuordnung aller  $^{13}\text{C}$ -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<sup>[17]</sup>.

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. Crozier, persönliche Mitteilung; c)  $^1\text{H}$ -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. Gellér, Tetrahedron Lett. 1972, 4107; f) UV: H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohleicher, 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  $\text{\AA}$  im Festkörper zu deuten ist (R. Bianchi, A. Mugnoli u. M. Simonetta, Chem. Commun. 1972, 1073).

[8] Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie [10] erweist sich hier der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie überlegen, da sie mit den Resonanzen von C-1,6 und C-11 über die empfindlicheren Sonden für die Valenztautomerie (4) $\rightleftharpoons$ (5) verfügt. Die durch den chemischen Austausch bedingten Änderungen der Resonanzfrequenz betragen ca. 2000 Hz (C-1,6), in der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie dagegen weniger als 100 Hz (Perimeterprotonen). Ferner sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nicht durch Spin-Spin-Kopplung kompliziert. Frühere  $^1\text{H}$ -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 Entschirrmung das Resultat einer Gleichgewichtsverlagerung ist, oder ob darin die mit dem Abstand variiierende 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 Entschirrmung sein, doch scheint diese Möglichkeit nach den Befunden für (6) und (7) wenig wahrscheinlich.

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

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

[18] Da hier unseres Wissens erstmals eine Valenztautomerie zwischen Aromat und Olefin gefunden wurde, sind die energetischen Aspekte des Systems (4) $\rightleftharpoons$ (5) von besonderem Reiz. Aus den  $^{13}\text{C}$ -Daten läßt sich für (4a) $\rightleftharpoons$ (5a) ein  $\Delta H^0$ -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) $\rightleftharpoons$ (3) zugeschrieben werden kann, läßt sich mit der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie nicht beantworten. Diese Möglichkeit kann man jedoch aufgrund der UV-Spektren, die in allen Fällen die für das delokalisierte  $10\pi$ -System charakteristischen Banden [2a,f] aufweisen, ausschließen. (Wir danken Herrn Dr. W. A. Böll für eine Diskussion zu diesem Punkt.)

## Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphoran, ein Phosphazene mit dreibindigem Phosphor<sup>[1]</sup>

Von Edgar Niecke und Wilhelm Flick<sup>[\*]</sup>

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

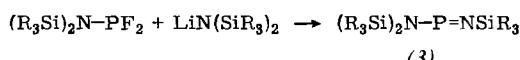
Hingegen konnte die Existenz eines Derivats des dreibindigen Phosphors mit dem Strukturmerkmal eines Phosphazens (2) bisher nicht bewiesen werden<sup>[3]</sup>.



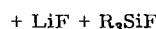
Uns gelang durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)amino-nodifluorophosphoran<sup>[4]</sup> mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid zu Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphoran

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

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



$R = CH_3$



(3) ist eine schwach gelbgrüne, äußerst hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die rein unterhalb  $0^\circ C$  unter Lichtausschluß 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-CH<sub>3</sub>, 248 (1%) M-2CH<sub>3</sub>, 218 (4%) M-4CH<sub>3</sub>, 205 (8%) M-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 203 (22%) M-5CH<sub>3</sub> sowie weitere Bruchstücke.

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

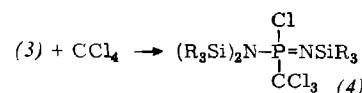
$^1H$ -NMR-Spektrum (20-proz. Lsg. in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>; TMS intern): bei  $25^\circ C$ : Silylimino-H:  $\delta = -0.10 \text{ ppm}$  ( $J_{H^3C} = 122.5, J_{H^{29}Si} = 6.6 \text{ Hz}$ ), Silylamino-H:  $\delta = -0.31 \text{ ppm}$  (d),  $J_{HP} = 1.52 \text{ Hz}$  ( $J_{H^3C} = 121, J_{H^{29}Si} = 6.9 \text{ Hz}$ ). Koaleszenz der Silyl-Signale bei  $77^\circ C$ <sup>[5]</sup>. Mit  $\Delta\nu = 12.6 \text{ Hz}$  (60 MHz) errechnet sich daraus  $\Delta G_c^*$  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- $^{29}Si$ :  $\delta = 2.2 \text{ ppm}$ ,  $J_{SiP} = 26.8 \text{ Hz}$ ; Silylamino- $^{29}Si$ :  $\delta = -8.2 \text{ ppm}$ ,  $J_{SiP} = 9.1 \text{ Hz}$ .

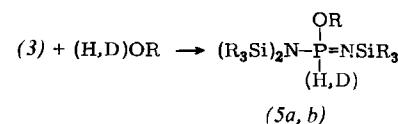
Ein entsprechendes Verhalten in  $\delta_{^{29}Si}$  und  $J_{SiP}$  zeigen auch N-silylierte N=P-N-Verbindungen mit vierfach koordiniertem Phosphor<sup>[5a]</sup>.

Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum (20-proz. Lsg. in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern) beobachtet man das Resonanzsignal  $\delta = -325.5 \text{ ppm}$  bei extrem tiefem Feld in einem Bereich, der von keiner bekannten Phosphorverbindung erreicht wird<sup>[6]</sup>. Ein Vergleich mit den chemischen Verschiebungen von dreifach koordinierten Aminophosphanen ( $\delta = -78.4$  bis  $-133.6 \text{ ppm}$  bei Verbindungen des Typs P(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)<sup>[6]</sup> 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<sup>[7]</sup>, erhalten wird. Eine geringe Abschirmung des  $^{31}P$ -Kerns zeigt auch das kürzlich beschriebene Dialkylaminophosphan-Kation,  $CH_2(CH_3)N-P-N(CH_3)CH_2^+$  ( $\delta_{^{31}P} = -274 \text{ ppm}$ <sup>[8]</sup>), 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<sup>[4]</sup> am Phosphor wie z. B.



(4): Ausbeute 95%;  $Kp_{0.02} = 118-119^\circ C$ ;  $\nu(P=N) = 1365 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^{31}P$ -NMR (30-proz. Lsg. in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern):  $\delta = -3.8 \text{ ppm}$ .



(5): Ausbeute 70-75%;  $Kp_{0.2} = 72$  bzw.  $74^\circ C$ ;  $\nu(P=N) = 1310-1315$ ,  $\nu(PH) = 2380$ ,  $\nu(PD) = 1715 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^{31}P$ -NMR (30-proz. Lsg. in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 300 ml Petroläther 40/60 unter Rühren bei Raumtemperatur 85 g (0.37 mol) PF<sub>2</sub>N(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zugetropft. Nach 3-4 Std. Rühren wird das Lösungsmittel weitgehend abgezogen und der Rückstand unter verminderter 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 PF<sub>2</sub>N(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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] Auszugswise 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 R<sub>3</sub>SiN=P(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(SiR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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“<sup>\*\*</sup>)

Von Gerhard Fritz, Gerwig Marquardt und Heinz Scheer<sup>[\*]</sup>

Die weitere Trennung der Produkte der Pyrolyse (ca. 700°C, Gasphase) von Tetramethylsilan (TMS)<sup>[11]</sup> 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-octasiladecascaphane, wobei die Numerierung der Atome mit der offiziellen Nomenklatur übereinstimmt.