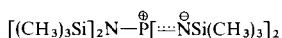


durch Hochtemperaturmessungen nachweisen. Silylimino-H: $\delta = -0.11$ ppm (d), ${}^4J_{\text{HP}} = 0.65$ Hz; Silylaminino-H: $\delta = -0.32$ ppm; $\Delta G_c^\ddagger = 19.0\text{--}19.3$ kcal/mol (reine Substanz; 60 MHz).

Das ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (70-proz. Lsg. in TMS^[10]) weist in Übereinstimmung mit dem Protonenspektrum zweierlei unterschiedlich gebundene Siliciumatome aus. Der Betrag der ${}^{29}\text{Si}$ - ${}^{31}\text{P}$ -Wechselwirkung ist erwartungsgemäß für die bei höherem Feld erscheinenden Silylimino-Gruppen größer. Silylimino-Si: $\delta = 8.0$ ppm, ${}^2J_{\text{SiH}} = 6.8$, ${}^2J_{\text{SiP}} = 16.6$ Hz; Silylaminino-Si: $\delta = -9.4$ ppm, ${}^2J_{\text{SiH}} = 6.7$, ${}^2J_{\text{SiP}} = 1.2$ Hz.

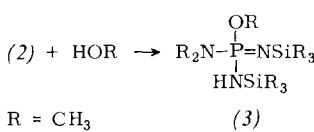
Im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (70-proz. Lsg. in C_6H_{12} ; H_3PO_4 extern) äußert sich die ungewöhnliche elektronische Situation des Phosphors in (2) in einer Signalverschiebung gegenüber Iminophosphoranen mit $KZ=4$ zu niedrigerem Feld^[11]: $\delta = -55.0$ ppm.

IR-Spektrum (Teilbereich $1500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, versuchsweise Zuordnung): ≈ 1435 Sch, ≈ 1415 Sch, $1390\text{ m alle } \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$; $1332\text{ st, br } \nu_{\text{as}}\text{P=N}$; ≈ 1275 Sch, $1248\text{ sst beide } \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$; $1018\text{ m } \nu_{\text{s}}\text{P=N}$; $945\text{ st, br } \nu_{\text{as}}\text{NSi}_2$; 915 vPN ; ≈ 865 Sch, 838 sst , ≈ 830 Sch alle $\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$; $772\text{ m, 756 m beide } \rho_{\text{s}}\text{CH}_3$; $685\text{ m, } \approx 675\text{ Sch, 639 m, 610 m-s alle } \nu\text{SiC}$. Ein Vergleich von $\nu_{\text{as,s}}(\text{P=N})$ mit dem Wert einer „reinen“ P=N -Valenzschwingung von $1210\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$ ^[12] legt nahe, daß für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in (2) auch Anteile der polaren Grenzstruktur



zu berücksichtigen sind^[13].

Die Chemie des Phosphorans (2) wird bestimmt durch eine beträchtliche Elektrophilie des Phosphors. So werden z. B. Alkohole rasch unter Bildung der entsprechenden Monophosphazene (3) addiert.



(3): Ausbeute 70 %. IR: $\nu(\text{P=N}) = 1335$; $\nu(\text{PO-R}) = 1182$; $\nu(\text{P-OR})$, $\nu_{\text{as}}(\text{PNSi}) = 1092$, 1062 cm^{-1} . ${}^{31}\text{P}$ -NMR: $\delta = -1.8$ ppm, ${}^3J_{\text{HP}} = 11.8$ Hz.

Arbeitsvorschrift:

In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden zu 14 g (0.05 mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NPNSi}(\text{CH}_3)_3$ unter Röhren 15 g (0.13 mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ bei 40°C zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch unter N_2 -Entwicklung auf $\approx 50^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach Ende der Gasentwicklung wird noch 2–3 h gerührt und dann unumgesetztes Silylazid abgezogen. Der feste Rückstand wird bei $100\text{--}120^\circ\text{C}$ durch Molekulardestillation fraktioniert, wobei das Phosphoran (2) bei $95^\circ\text{C}/0.1$ Torr übergeht. Erneute Destillation ergibt 12 g (65 %) reines Produkt.

Eingegangen am 2. Oktober 1973 [Z 955]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] R. F. Hudson: Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry. Academic Press, New York 1965; A. J. Kirby u. S. G. Warren: The Organic Chemistry of Phosphorus. Elsevier, Amsterdam 1967; A. F. Gerrard u. N. K. Hamer, J. Chem. Soc. B 1968, 539; D. L. Miller u. T. Ukena, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3050 (1969); E. Lindner, H. D. Ebert, K. Geibl u. A. Haag, Chem. Ber. 104, 3121 (1971); D. G. Gorenstein, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2523 (1972).

[2] T. C. Bruice u. S. Benkovic: Bioorganic Mechanisms. Benjamin, New York 1966.

[3] Der experimentelle Nachweis der intermediären Bildung eines monomeren Alkylmetaphosphats in der Gasphase ist vor kurzem gelungen: F. H. Westheimer, persönliche Mitteilung.

[4] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966).

[5] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 85, 586 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 585 (1973).

[6] L. Birkofar, A. Ritter u. P. Richter, Angew. Chem. 74, 293 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 267 (1962); N. Wiberg, F. Raschig u. R. Sustmann, ibid. 74, 388 (1962); 1, 335 (1962).

[7] Vorbehaltlich einer eingehenden Prüfung halten wir aufgrund spektroskopischer Befunde die intermediäre Bildung eines Phosphoran-Silylazid-Addukts für sehr wahrscheinlich.

[8] W. Wolfsberger, H. H. Pickel u. H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. 24b, 979 (1971); sowie zit. Lit.

[9] O. J. Scherer, Angew. Chem. 81, 871 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 861 (1969); vgl. auch O. J. Scherer u. R. Thalacker, Z. Naturforsch. 27b, 1429 (1972) und [5].

[10] Aufnahme des ${}^1\text{H}$ -breitbandentkoppelten PFT- ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrums an einer 70-proz. Lsg. in C_6F_6 .

[11] M. M. Crutchfield, D. H. Dungan, L. H. Letcher, V. Mark u. J. R. Van Wazer, Top. Phosphorus Chem. 5, 391 (1967); M. Bermann, ibid. 7, 325 (1972).

[12] W. Wiegräbe u. H. Bock, Chem. Ber. 101, 1414 (1968).

[13] Eine Kristallstrukturanalyse ist in Arbeit.

Reaktionen von λ^3 -Phosphorinen mit Diazoalkanen in Gegenwart von Alkoholen und Phenolen

Von Peter Kieselack und Karl Dimroth^[*]

Wir berichten hier über eine neue, variationsfähige und ergiebige Synthese von λ^5 -Phosphorinen (2) mit einem C- und einem O-verknüpften Rest am Phosphor aus λ^3 -Phosphorinen (1)^[1]. Die λ^5 -Phosphorine (2) entstehen, wenn man auf (1) in Gegenwart von Alkoholen oder Phenolen Diazoalkane einwirken läßt. Die Reaktion, die durch einen nucleophilen Angriff des Diazoalkans am Phosphoratom eingeleitet wird, läßt sich in weiten Grenzen variieren, und zwar hinsichtlich der Substituenten am Phosphorin, an der Hydroxy-Verbindung und am Diazoalkan. Von besonderem Interesse ist die Reaktion mit Diazoessigester, die zu λ^5 -Phosphorinen wie (2k) und (2l) mit einer reaktionsfähigen Methylengruppe in α -Stellung zum Phosphoratom führt, durch die neue synthetische Möglichkeiten eröffnet werden. Gleichung (1) zeigt den summarischen Verlauf der Reaktion.

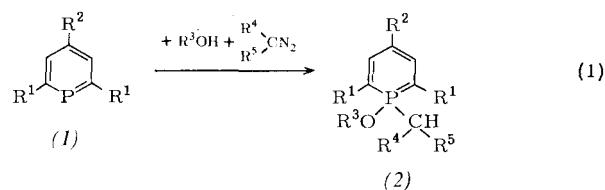


Tabelle 1 gibt eine Übersicht über einige nach diesem Verfahren hergestellte λ^5 -Phosphorine (2).

4-Benzyl-1-methoxy-1-methyl-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (2e)

Zu einer Lösung von 677 mg (2 mmol) 4-Benzyl-2,6-diphenyl- λ^3 -phosphorin in 25 ml Benzol und 10 ml Methanol wird unter Röhren bei Raumtemperatur eine ätherische Lösung von Di-

[*] Dr. P. Kieselack und Prof. Dr. K. Dimroth
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg/Lahn, Lahnberge

Tabelle 1. λ^5 -Phosphorine (2a)–(2l).

(2)	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Fp [C]	Ausb. [%] [a]
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	amorph	81
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	H	H	161–164	53
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Mesityl	H	H	104–106	77
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	203–205	23
e	C ₆ H ₅	CH ₂ —C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	127–128	82
f	C ₆ H ₅	CH ₂ —C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	92–94	56
g	C ₆ H ₅	CH ₂ —C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	H	H	109–110	48
h	C ₆ H ₅	CH ₂ —C ₆ H ₅	p-Kresyl	H	H	145–147	87
i	C ₆ H ₅	CH ₂ —C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	147–149	77
j	C ₆ H ₅	CH ₂ —C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	120–121	65
k	C ₆ H ₅	CH ₂ —C ₆ H ₅	CH ₃	CO—OC ₂ H ₅	H	103–105	71
l	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CO—OC ₂ H ₅	H	147–150	78

[a] Bezogen auf λ^3 -Phosphorin, nicht optimiert, reine kristallisierte Verbindung nach chromatographischer Reinigung.

azomethan aus 300 mg (3 mmol) Nitrosomethylharnstoff gegeben. Die unter heftiger Stickstoffentwicklung verlaufende Reaktion ist nach wenigen Minuten beendet. Chromatographie an Kieselgel in Benzol und Umkristallisieren aus wenig Benzol/Methanol ergeben 650 mg (2e) [¹H-NMR (C₆D₆/TMS): δ =1.6 (d, PCH₃), J_{P-H}=14.5 Hz; 2.9 (d, POCH₃), J_{P-H}=13.4 Hz; 3.75 (s, 2 Benzyl-H); 6.9–7.6 (m, 17 arom. H)].

(1-Methoxy-2,4,6-triphenyl- λ^3 -phosphorin-1-yl)essigsäureäthylester (2l)

1.3 g (4 mmol) 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin und 1 ml (ca. 10 mmol) Diazoessigsäureäthylester in 50 ml wasserfreiem Benzol und 10 ml wasserfreiem Methanol werden unter Rückfluß gekocht. Im Verlauf von 30 h werden portionsweise weitere 4.5 ml Diazoester zugefügt, bis dünnenschichtchromatographisch kein λ^3 -Phosphorin mehr nachzuweisen ist. Aufarbeitung wie vorstehend ergibt 1.4 g (2l) [¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ =0.9 (t, OCCH₃), J_{H-H}=7 Hz; 3.26 (d, PCH₂), J_{P-H}=19 Hz; 3.35 (d, POCH₃), J_{P-H}=14 Hz; 3.68 (q, OCH₂C), J_{H-H}=7 Hz; 6.9–7.37 (m, 15 arom. H); 7.63 (d, 3-H, 5-H), J_{P-H}=31 Hz].

Eingegangen am 16. November 1973,
ergänzt am 20. Dezember 1973 [Z 969]

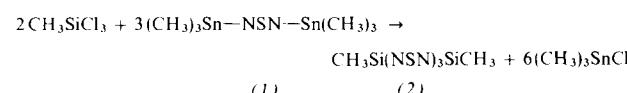
[1] K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 38, 1 (1973).

Bis(*N,N'*-methylsilantriyli)tris(schwefeldiimid) – ein bicyclisches S₄N₄-Derivat

Von Herbert W. Roesky und Hartmut Wiezer^[*]

Die Schwefelatome in Tetrachwefeltetranitrid lassen sich zum Teil durch Metallatome ersetzen^[1]. Wir berichten nun über die Synthese einer neuen Käfigverbindung, worin zwei Si-Atome durch drei SN₂-Brücken verknüpft sind.

Umsetzung von Methyltrichlorsilan mit *N,N'*-Bis(trimethylstannyli)schwefeldiimid^[2] (1) ergibt eine ätherlösliche, gelbe, kristalline Verbindung (2),



[*] Prof. Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. H. Wiezer
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
6 Frankfurt am Main, Niederurseler Hang

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse und vor allem durch das Massenspektrum^[3] gesichert ist. Das Molekül-Ion M⁺ bei m/e=266 tritt mit einer relativen Häufigkeit von 100% auf. Daneben werden folgende Fragmente beobachtet: 251 M—CH₃ (63%), 223 M—CH₃Si (5%), 220 M—NS (5%), 206 M—N₂S (5%), 192 M—N₃S (76%), 191 CH₃Si₂N₄S₂ (20%), 177 CH₃Si₂N₃S₂ (2%), 164 (CH₃)₂SiN₃S₂ (32%), 160 (CH₃)₂Si₂N₃S (42%), 149 CH₃SiN₃S₂ (42%), 146 (CH₃)₂Si₂N₂S (30%), 145 CH₃Si₂N₃S (9%), 118 (CH₃)₂SiN₂S (20%), 105? (12%), 103 CH₃SiN₂S (11%), 102 SiN₃S (18%), 101? (20%), 85 CH₃SiN₃ (41%), 74 SiNS (22%), 70 SiN₃ (60%), 58 (CH₃)₂Si (20%), 46 NS (34%), 43 CH₃Si (40%).

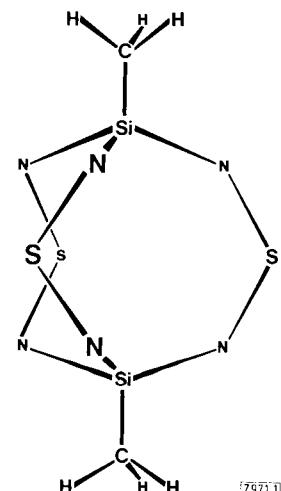


Abb. 1. Strukturvorschlag für Bis(*N,N'*-methylsilantriyli)tris(schwefeldiimid) (2).

(2) ist sublimierbar (Subl. 65 °C/0.1 Torr) und schmilzt bei 95–96 °C. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man ein einziges Signal bei δ =−0.50 ppm (TMS ext.). Das IR-Spektrum ist bandenarm und deutet auf ein symmetrisches Molekül hin [versuchsweise Zuordnung: v_{as}CH 2980 s, v_sCH 2930 s, δ CH 1400 s, v_{as}NS 1312 sst, v_sNS 1190 sst cm^{−1}; die Absorptionen bei 1270 m, 812 st und 780 st cm^{−1} sind nicht eindeutig interpretierbar].

Unsere Befunde zusammenfassend, schlagen wir für (2) eine Struktur mit C_{3h}-Symmetrie (Abb. 1) vor. Wie Modelle zeigen, sind die Schwefelatome der Achtringe *exo*- und *endo*-orientiert, haben so maximalen Abstand, und eine spannungsfreie Anordnung ist möglich.