

plexgebundene Olefin unverändert als 1,5-Cyclooctadien verdrängt werden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (2) in $[\text{D}_8]$ -THF ist temperaturabhängig. Bei -40°C tritt neben anderen ein Signal bei $\tau = 4.59$ auf, das den Protonen an einer freien COD-Doppelbindung zuzuordnen ist, die im IR-Spektrum (THF, 0°C) anhand einer Bande bei 1635 cm^{-1} ebenfalls als freie Doppelbindung erkennbar ist. Offenbar wird in (2) eine Koordinationsstelle des Nickels statt mit einer Doppelbindung mit einem „ Li_2 “-Liganden besetzt. Bei 0°C ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine freie Doppelbindung mehr nachzuweisen. Es erscheint plausibel, daß alle vier Doppelbindungen der beiden COD-Liganden nur im zeitlichen Mittel an der Bindung zum Nickel teilnehmen (fluktuierendes System), so daß wie in (1) auch im Komplex (2) eine Schale mit 18 Außen elektronen ausgebildet wird.

Im übrigen reagiert (2) besonders leicht mit Monoolefinen wie Äthylen oder Dienen wie Butadien und 1,3-Dimethylbutadien unter Verdrängung des Cyclooctadiens zu neuen Komplexen, in denen die bimetallische Einheit Li_2Ni nach wie vor enthalten ist.

Eingegangen am 10. Juli 1973 [Z 924c]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

- [1] K. Fischer, K. Jonas u. G. Wilke, Angew. Chem. 85, 620 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 565 (1973).
- [2] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba u. G. Wilke, Angew. Chem. 85, 1002 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 943 (1973).
- [3] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966).
- [4] K. Jonas, Dissertation, Universität Bochum 1968.
- [5] Anmerkung bei der Korrektur (16. Okt. 1975): Anordnung (1b) wurde in der Zwischenzeit durch Röntgen-Strukturanalyse bestätigt (D. J. Brauer u. C. Krüger, noch unveröffentlicht).

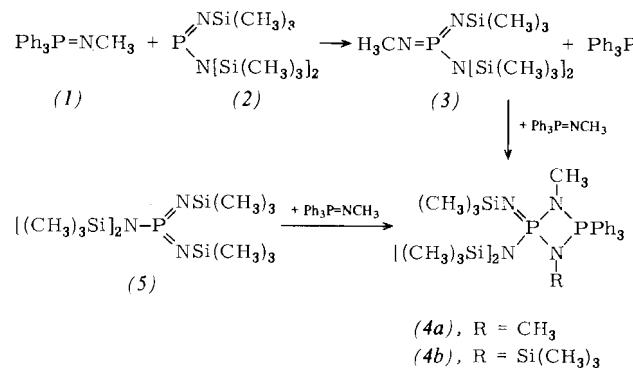
Diazadiphosphetidine durch Umsetzung von Amino-iminophosphanen mit Iminophosphoranen^[1]

Von Rolf Appel und Mechthild Halstenberg^[*]

Die Verwendung von Iminophosphoranen als Donoren von Iminogruppen ist bisher nur von solchen Reaktionen bekannt, die – wie z. B. die Umsetzungen mit Carbonylverbindungen^[2] oder Epoxiden^[3] – unter O/NR-Austausch zum entsprechenden Oxophosphoran führen. Wir haben jetzt gefunden, daß die Methyliminogruppe bei der Einwirkung von Triphenyl(methylimino)phosphoran (1) auf Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan (2)^[4, 5] direkt übertragen und das tertiäre Phosphan freigesetzt wird. Dadurch ist ein Weg aufgezeigt, auf dem die neue Stoffklasse der Amino-bis(imino)phosphorane^[5, 6] eventuell unter Umgehung der Umsetzung von Aziden zugänglich wird.

Bei der Reaktion von (2) mit (1) tritt das Bis(trimethylsilyl)-amino-methylimino-trimethylsilyliminophosphan (3) nur als Zwischenprodukt auf, das an einem im weiteren Verlauf der Umsetzung wieder verschwindenden $^{31}\text{P-NMR}$ -Signal bei -46.7 ppm erkannt werden kann. Durch Cycloaddition eines zweiten Moleküls (1) an der ylidischen $\text{P}=\text{NCH}_3$ -Bindung wird schließlich eine in den meisten organischen Lösungsmitteln gut lösliche, bei 171°C schmelzende Verbindung erhalten, für die wir aufgrund von Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und NMR-Spektren^[7] die Struktur eines 1,3-Dimethyl-2-bis(trimethylsilyl)amino-2-trimethylsilylimino-

4,4,4-triphenyl-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidins (4a) vorschlagen.



Für diesen Reaktionsablauf spricht auch, daß das aus (2) und Trimethylsilylazid erhältliche (5) mit (1) glatt zu (4b) reagiert^[7].

Arbeitsvorschrift:

1.46 g (5 mmol) (1) und 0.70 g (2.5 mmol) (2) werden ohne Lösungsmittel 2 h auf 140°C erhitzt. Man entfernt das dabei gebildete Triphenylphosphan durch Sublimation (ca. 5 h bei $100^\circ\text{C}/0.4$ Torr; 0.53 g = 81%). Der Rückstand wird zweimal aus je 5 ml Acetonitril umkristallisiert. Man erhält so 0.81 g (54%) analysenreines (4a). Bei der analogen Umsetzung in Dichlormethan ist vorübergehend im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ein scharfes Signal bei -46.7 ppm zu beobachten.

0.58 g (2 mmol) (1) und 0.73 g (2 mmol) (5) werden in 2 ml Dichlormethan 24 h gerührt. Bei Zugabe von Acetonitril entsteht ein Niederschlag, der abfiltriert und mehrmals durch Umsäubern aus Dichlormethan/Acetonitril gereinigt wird: 0.17 g (13%) reines (4b), $\text{Fp} = 116^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 11. August 1975 [Z 306a]
CAS-Registry-Nummern:
(1): 17986-01-5 / (2): 50732-21-3 / (4a): 57016-87-2 /
(4b): 57016-88-3 / (5): 52111-28-1.

- [1] 66. Mitteilung zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen. – 65. Mitteilung: R. Appel u. M. Halstenberg, Chem. Ber., im Druck.
- [2] H. Staudinger u. E. Hauser, Helv. Chim. Acta 4, 861 (1921); R. Appel u. A. Hauß, Chem. Ber. 93, 405 (1960).
- [3] R. Appel u. M. Halstenberg, Chem. Ber., im Druck.
- [4] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 85, 586 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 585 (1973).
- [5] O. J. Scherer u. N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974).
- [6] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 134 (1974).
- [7] (4a): $^{31}\text{P-NMR}$ (in CH_2Cl_2): AB-Typ; $\delta = -6.0$ (d), -4.9 (d) ppm; $^{2}\text{J}_{\text{pp}} = 32$ Hz. $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): $\delta = -0.05$ (s) Silylimino-H, $+0.08$ (s) Silylamino-H, -2.20 (d) CH_3 , -7.18 bis -7.97 (m) ppm C_6H_5 ; $^{3}\text{J}_{\text{PNCH}} = 13.5$ Hz.
(4b): $^{31}\text{P-NMR}$ (in CH_2Cl_2): AB-Typ; $\delta = -0.6$ (d), $+3.3$ (d) ppm; $^{2}\text{J}_{\text{pp}} = 34$ Hz. $^1\text{H-NMR}$ (in CD_2Cl_2): $\delta = +0.06$ bis -0.25 (m) Silyl-H, -2.44 (d) CH_3 , -7.35 bis -8.18 (m) ppm C_6H_5 ; $^{3}\text{J}_{\text{PNCH}} = 15$ Hz.

$1\lambda^4,2,4,3\lambda^5$ -Thiadiazaphosphetidin, ein Schwefel-Stickstoff-Phosphor-Vierring^[1]

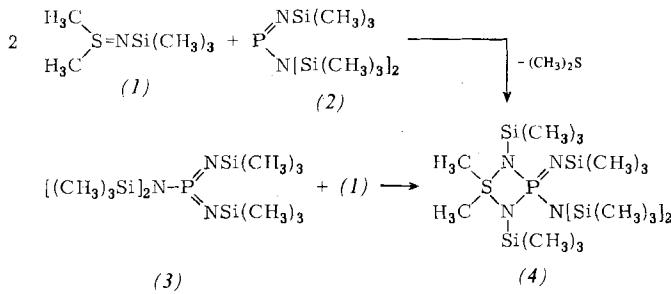
Von Rolf Appel und Mechthild Halstenberg^[*]

N -Silylierte Imino- λ^4 -sulfane wie z. B. (1) reagieren mit Phosphanen beim Erwärmen unter NR-Übertragung zu Iminophosphoranen und Thioäthern^[2]. Wir fanden jetzt, daß sich das Amino-iminophosphan (2)^[3] gegenüber (1)^[4] prinzi-

[*] Prof. Dr. R. Appel und Dipl.-Chem. M. Halstenberg
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Max-Planck-Straße 1

[*] Prof. Dr. R. Appel und Dipl.-Chem. M. Halstenberg
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Max-Planck-Straße 1

piell ähnlich verhält; aufgrund der im Vergleich zu tertiären Phosphanen höheren Reaktivität von (2) verläuft die Umsetzung aber deutlich exotherm. Dabei entsteht neben Dimethylsulfan nicht das Phosphoran (3), sondern ein farbloses, bei 143°C schmelzendes Produkt, das nach Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung sowie Massen- und NMR-Spektren^[5] als 1,1-Dimethyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-3-bis(trimethylsilyl)amino-3-trimethylsilylimino-1λ⁴,2,4,3λ⁵-thiadiazaphosphetidin (4) identifiziert wurde.



Bisher konnte das bei dieser Reaktion als Zwischenprodukt anzunehmende Amino-bis(imino)phosphoran (3) nicht direkt nachgewiesen werden; es läßt sich jedoch zeigen, daß (1) und (3), das auf anderem Wege aus (2) und Trimethylsilylazid dargestellt wurde^[6], glatt unter Cycloaddition zu (4) reagieren. Eine ähnliche Cycloaddition findet zwischen Amino-iminothiophosphoranen und Schwefeldiimiden statt^[7].

Arbeitsvorschrift:

0.6 g (4 mmol) (1)^[4] und 0.56 g (2 mmol) (2) werden unter Rühren vereinigt, worauf sich das Reaktionsgemisch erwärmt und nach einigen Minuten größtenteils fest wird. Das dabei gebildete Dimethylsulfan wird im Ölpumpenvakuum bei 30 bis 40°C abgezogen und in einer Kühlzelle aufgefangen (0.11 g = 85%). Den Rückstand löst man in 7 ml n-Pentan. Beim Abkühlen auf -78°C scheiden sich farblose Kristalle von (4) ab, die nochmals aus Pentan umkristallisiert werden: 0.65 g (63%).

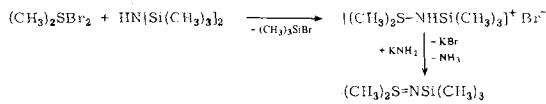
0.73 g (2 mmol) (3) und 0.3 g (2 mmol) (1) werden in 2 ml Dichlormethan 3 h gerührt. Bei Zugabe von wenig Acetonitril bilden sich farblose Kristalle von (4), die durch Umfällen aus CH₂Cl₂/CH₃CN gereinigt werden: 0.69 g (67%).

Eingegangen am 11. August 1975 [Z 306 b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 57016-85-0 / (2): 50732-21-3 / (3): 52111-28-1 / (4): 57016-86-1.

- [1] 67. Mitteilung zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen. – 66. Mitteilung: R. Appel u. M. Halstenberg, Angew. Chem. 87, 810 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 11 (1975).
 [2] I. Ruppert, V. Bastian u. R. Appel, Chem. Ber. 108, 2329 (1975).
 [3] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 85, 586 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 585 (1973); O. J. Scherer u. N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974).
 [4] Dargestellt nach:



R. Appel u. P. Weinreich, noch unveröffentlicht.

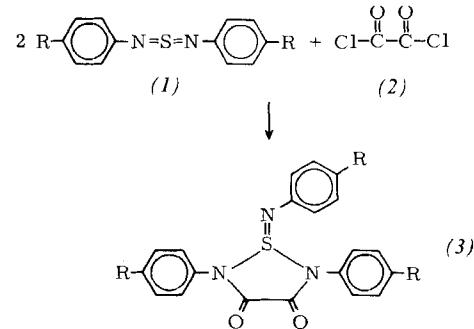
- [5] (4): ³¹P-NMR (in CH₂Cl₂): δ = -6.75 ppm. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = -0.28 Silyl-H, -2.56 ppm CH₃, MS: m/e = 514 (M⁺, 3%).
 [6] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 134 (1974).
 [7] N. T. Kulbach u. O. J. Scherer, Tetrahedron Lett. 1975, 2297.

2,5-Diaryl-1-(arylimino)-1λ⁴,2,5-thiadiazolidin-3,4-dione – neue fünfgliedrige Heterocyclen^[**]

Von Richard Neidlein und Peter Leinberger^[*]

Herrn Professor Klaus Schäfer zum 65. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten wir^[1] über einfache Synthesen von 5-Oxo-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazol sowie der bisher unbekannten 5-(Acylimino)-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazole durch Spaltung N,N'-disilylierter Schwefeldiimide mit bifunktionellen Säurechloriden. N,N'-Diaryl-Schwefeldiimide (1)^[2] reagieren mit Oxalylchlorid (2) bei Raumtemperatur zu 2,5-Diaryl-1-(arylimino)-1λ⁴,2,5-thiadiazolidin-3,4-dionen (3).



R	Fp [°C]	Ausb. [%]
(3a)	243-244	85
(3b)	223-224	86
(3c)	250	84
(3d)	236-238	82

Die cyclischen Diketone (3) sind die ersten Vertreter einer neuen Verbindungsklasse. Sie bilden weiße, gut kristallisierende Nadelchen, die sich in CH₂Cl₂ sehr gut, in Methanol gut, in CCl₄ und n-Hexan kaum lösen.

Die Verbindungen (3a) bis (3d) wurden durch ihre Elementaranalysen, Massen-, IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren charakterisiert.

2,5-Diphenyl-1-(phenylimino)-1λ⁴,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (3a)

Eine Lösung von 6.42 g (30 mmol) N,N'-Diphenylschwefeldiimid (1a) in 30 ml wasserfreiem CCl₄ wird langsam mit 3.78 g (30 mmol) (2) – gelöst in 20 ml wasserfreiem CCl₄ – versetzt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches soll nicht über 35°C steigen; danach röhrt man 3 h bei Raumtemperatur, saugt den weißen Niederschlag ab und wäscht mit etwas CCl₄ nach; weiße Nadeln aus CH₂Cl₂/CCl₄.

Eingegangen am 22. August 1975 [Z 308]

[*] Prof. Dr. R. Neidlein und P. Leinberger
 Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
 69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364

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

- [1] R. Neidlein u. P. Leinberger, Chem.-Ztg., im Druck.
 [2] G. Kresze u. W. Wucherpfennig, Angew. Chem. 79, 109 (1967), speziell S. 124; Angew. Chem. internat. Edit. 6, 149 (1967); H.-H. Hörbold u. J. Beck, J. Prakt. Chem. 311, 621 (1969); T. Minami, H. Miki, H. Matsumoto, Y. Oshiro u. T. Agawa, Tetrahedron Lett. 1968, 3049; E. S. Levchenko u. Z. J. Shokol, Zh. Org. Khim. 5, 472 (1969).