

bei der Herstellung von $P_4N_4F_6(NSCl_2)_2$ durch Erhitzen von $P_4N_4F_6(NH_2)_2$ und Sulfinylchlorid unter HCl^- - und SO_2 -Abspaltung.

Eingegangen am 21. August 1975 [Z. 323]

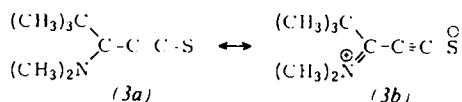
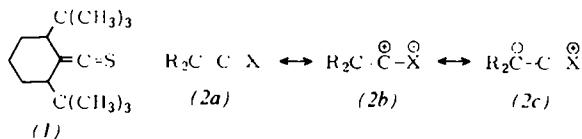
- [1] I. Haiduc: *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*. Wiley, New York 1970; S. Pantel u. M. Becke-Goehring: *Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie*. Springer, Berlin 1969.

[2] H. W. Roesky u. E. Jansen, noch unveröffentlicht.

Röntgen-Strukturanalyse eines Dialkylthioketens

Von Ernst Schaumann, Surya Harto und Gunadi Adiwidjaja¹⁾

Im Gegensatz zu den vielseitig untersuchten Ketenen sind Thioketene im allgemeinen sehr unbeständig, lassen sich aber auch in einigen Fällen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten isolieren^[1, 2]. Am Beispiel des kristallinen Thioketens (1) (Fp = 37°C)^[2a] sollte jetzt eine Röntgen-Strukturanalyse zu einem besseren Verständnis dieser Stoffklasse führen.



(1) kristallisiert monoklin (Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 10.834$, $b = 12.251$, $c = 12.122 \text{ \AA}$; $\beta = 108.35^\circ$). Basierend auf 1324 signifikanten Reflexen wurde die Struktur nach Direktmethoden gelöst und, wie früher beschrieben¹³¹, bis zum R-Wert 0.045 verfeinert.

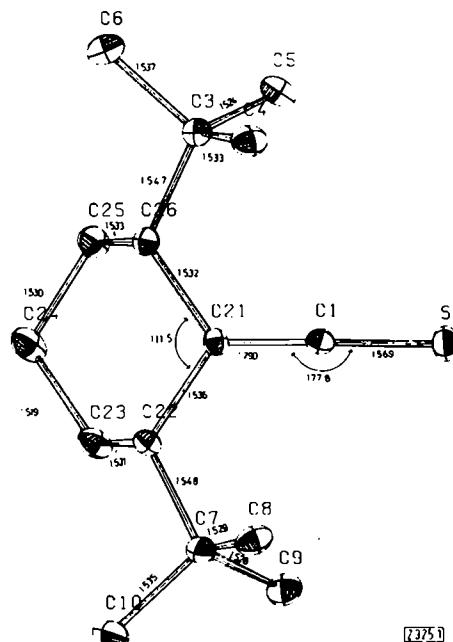


Abb. 1. Molekülstruktur des Thioketens (1) mit Bindungslängen [\AA] (Standardabweichung maximal 0.006 \AA) und wichtigen Bindungswinkeln [$^\circ$] ($\pm 0.3^\circ$).

[•] Dr. E. Schaumann und Dipl.-Chem. S. Harto
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
2 Hamburg 13, Martin-Luther-King-Platz 6

Dr. G. Adiwidjaja
Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität
2 Hamburg 13, Grindelallee 48

Die berechnete Molekülstruktur (Abb. 1) bestätigt die Formulierung (1) eines monomeren Thioketens. Das praktisch lineare Heterokumulen-System schließt sich an einen Cyclohexan-Ring in Sessel-Konformation an. Die *tert*-Butylgruppen sind äquatorial in der *gauche*-Konformation angeordnet und schirmen das Thioketen-System ab, was die besondere Stabilität sowie geringe Bereitschaft zu Cycloadditionsreaktionen^[2b] von (1) verständlich macht.

Die exocyclische Doppelbindung C^1-C^{21} ist merklich kürzer als in Ketenen (Dimethylketen: $r_{C=C} = 1.314 \text{ \AA}$)^[4]; eine die Doppelbindung schwächende Grenzform (2c), deren Bedeutung für Ketene ($X=O$) durch MO-Rechnungen^[5a] und ^{13}C -NMR-Daten^[5b] belegt ist, dürfte daher bei Thioketenen ($X=S$) zumindest keine größere Rolle als bei den Ketenen spielen. Der CS-Bindungsabstand in (1) ist entsprechend der formalen sp-Hybridisierung von C^1 kürzer als im Thioformaldehyd ($r_{C=S} = 1.611 \text{ \AA}$)^[6], aber auch deutlich kürzer als im Alkylidenthioketen (3) ($r_{C=S} = 1.621 \text{ \AA}$)^[7], was für das besondere Gewicht der Acetylthiolat-Grenzform (3b) spricht. Hingegen ist der CS-Bindungsabstand in (1) länger als beim Kohlenstoffdisulfid ($r_{C=S} = 1.554 \text{ \AA}$)^[8], wo eine die Elektronendichte der CS-Bindung herabsetzende, zu (2b) analoge Grenzform zwei Schwefelatome betrifft und somit für die einzelne Bindung weniger wirksam wird. Dabei ist anzumerken, daß die durch (2b) angegebene Richtung der Polarisierung der CS-Doppelbindung für (1) aus dem Reaktionsverhalten nicht zweifelsfrei folgt^[2]. Auch das S(2p)-ESCA-Spektrum von (1)^[9], das mit 162.7 eV auf einen relativ unpolaren Schwefel deutet, läßt keine Entscheidung zu.

Eingegangen am 29. August 1975 [Z 325]

- [1] E. U. Elam, F. H. Rush, J. T. Dougherty, V. W. Goodlett u. K. C. Brannock, *J. Org. Chem.* 33, 2738 (1968).
 - [2] a) E. Schumann u. W. Walter, *Chem. Ber.* 107, 3562 (1974); b) E. Schumann, *ibid.*, im Druck.
 - [3] E. Schumann, A. Röhr, S. Siereking u. W. Walter, *Angew. Chem.* 87, 486 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, 493 (1975).
 - [4] Eine intermolekulare Beeinflussung der Moleküle von (1) im Kristall ist nicht erkennbar, so daß ein Vergleich der Strukturparameter mit in der Gasphase gemessenen Werten möglich erscheint. K. P. R. Nair, H. D. Rudolph u. H. Dreizler, *J. Mol. Spectrosc.* 48, 571 (1973).
 - [5] a) J. H. Letcher, M. L. Uland u. J. R. van Wazer, *J. Chem. Phys.* 50, 2185 (1969); b) J. Firl u. W. Runge, *Angew. Chem.* 85, 671 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 668 (1973).
 - [6] D. R. Johnson, F. X. Powell u. W. H. Kirchhoff, *J. Mol. Spectrosc.* 39, 136 (1971).
 - [7] M. Parmantier, J. Galloy, M. van Meerssche u. H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 87, 33 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, 53 (1975).
 - [8] A. H. Guenther, *J. Chem. Phys.* 31, 1095 (1959).
 - [9] Herrn Dr. W. Brügel (BASF AG, Ludwigshafen) danken wir für die ESCA-Messung.

1,1-Bis(diphenylphosphoryl)-2,2,2-trifluoräthanol, ein neues Zwischenprodukt bei der Oxidation von Trifluor-acetyl-diphenylphosphoran mit molekularem Sauerstoff^[1]

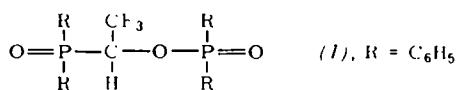
Von Ekkehard Lindner, Hans-Dieter Ebert und Hans Lesiecki^[*]

Die Kombination von (Perfluor)Acylgruppen mit Organophosphorgruppen führt im allgemeinen zu labilen und daher sehr reaktionsfähigen Verbindungen des Typs $(RCO)_nPR_{3-n}$ ^[11]. Läßt man auf Perfluoracyldiarylphosphane ($n=1$) molekularen Sauerstoff einwirken, so bilden sich schon bei Raumtemperatur in kompliziertem Reaktionsablauf unter Beteiligung geringer Mengen H_2O die (1-Diarylphosphoryl-1-H-perfluor-

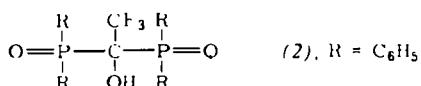
[*] Prof. Dr. E. Lindner, Dr. H.-D. Ebert und Dipl.-Chem. H. Lesiecki
Institut für Anorganische Chemie der Universität
74 Tübingen, Auf der Morgenstelle 18

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

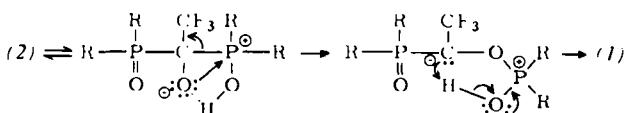
alkyl)diarylphosphinate ($\text{OPR}_2\text{OCH}_2\text{R}$), zum Beispiel (1), Kohlendioxid und die entsprechenden 1-H-Perfluoralkane R_fH ^[2].



Da sich für diesen Reaktionstyp eine größere Anwendungsbreite abzeichnet, haben wir versucht, Einblick in das Reaktionsgeschehen zu erhalten und konnten nun ein neues Zwischenprodukt isolieren: Führt man die Oxidation von Trifluoracetyl-diphenylphosphoran in Diäthyläther in einem Polyäthylengefäß durch, so scheidet sich schon nach wenigen Minuten eine farblose Verbindung ab, $\text{Fp} = 159\text{--}161^\circ\text{C}$, die aufgrund von Elementaranalyse, IR- und Massenspektrum als 1,1-Bis(diphenylphosphoryl)-2,2,2-trifluoräthan (2) identifiziert wurde.



Im IR-Spektrum von (2) beobachtet man eine breite, intensive Bande bei 3080 cm^{-1} , die einer O—H-Valenzschwingung entspricht. Diese Absorption wird von einem scharfen Minimum für Aren-C—H-Schwingungen bei 3062 cm^{-1} überlagert. Eine Bande bei 1350 cm^{-1} lässt sich als O—H-Deformationsschwingung interpretieren. Der vor kurzem bei der Oxidation von $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ als Zwischenstufe vermutete^[3] Alkohol (2) erweist sich als thermisch labil und isomerisiert beim Erwärmen in unterschiedlichen Solventien (Alkohole, halogenierte Kohlenwasserstoffe etc.) irreversibel zum stabileren (1-Diphenylphosphoryl-2,2,2-trifluoräthyl)diphenylphosphinat (1):



In üblichen Glasgefäßen wird die Isomerisierung (2) \rightarrow (1) so stark katalysiert, daß eine Isolierung von (2) kaum möglich ist. Die Isomerisierung lässt sich IR-spektroskopisch verfolgen: Die breite O—H-Bande verschwindet zugunsten einer scharfen Alkan-C—H-Valenzabsorption bei 2924 cm^{-1} . Das Wasserstoffatom in (2) und (1) ist auf Feuchtigkeitsspuren im Sauerstoff zurückzuführen und lässt sich durch Deuterium austauschen, wenn man während der Oxidation den vorher mit einem Molekularsieb gereinigten Sauerstoffstrom mit D_2O anfeuchtet.

Arbeitsvorschrift:

In einem Polyäthylengefäß löst man 4.5 g (16 mmol) $\text{CF}_3\text{COP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in 50 ml Diäthyläther und leitet einen kräftigen O_2 -Strom ein. Nach ca. 10 min fällt der Alkohol (2) in Form farbloser Kristalle aus. Diese werden abfiltriert, mit Diäthyläther gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute 1–2%.

Eingegangen am 9. September 1975 [Z 326]

[1] R. S. Davidson, R. A. Sheldon u. S. Trippett, J. Chem. Soc. C 1968, 1700.

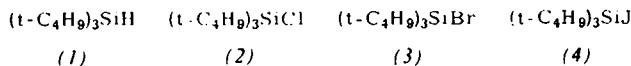
[2] E. Lindner u. H.-D. Ebert, Angew. Chem. 83, 587 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 565 (1971); E. Lindner, H.-D. Ebert, K. Geibel u. A. Haug, Chem. Ber. 104, 3121 (1971).

[3] D. J. H. Smith u. S. Trippett, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1975, 963.

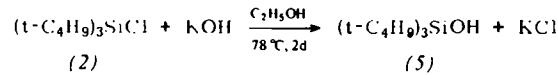
Tri-tert.-butylsilane: Reaktionsweisen und Si—C-Rotationshinderungen^[1]

Von Manfred Weidenbruch, Walter Peter und Claude Pierrard^[*]

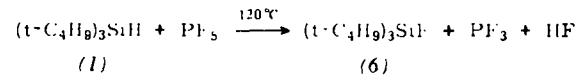
Die Reaktivität von Tri-tert.-butylsilan (1)^[1–3] und der hieraus leicht darstellbaren Halogensilane (2) bis (4)^[1] wird durch sterische und elektronische Effekte geprägt, die bewirken, daß sich die Si—H- und Si—Halogen-Bindungen anders als in anderen Organosilanen verhalten.



Die für diese Stoffklasse typischen, stereochemisch meist unter Inversion^[4] verlaufenden Reaktionen mit Nucleophilen werden bei Tri-tert.-butylsilanen nur in Ausnahmefällen beobachtet. Beispielsweise reagiert (2) mit keinem der folgenden Partner: flüssiges oder gasförmiges Ammoniak, Natriumamid in siedendem Benzol oder Lithiumtetrahydridoaluminat in Äther. Lediglich mit festem Kaliumhydroxid in Äthanol wird unter verschärften Bedingungen das Silanol (5) in 82% Ausbeute erhalten, das erwartungsgemäß nicht zum Disiloxan kondensierbar ist.



Die üblichen Methoden zur Synthese von Organofluorsilanen durch nucleophilen Chlor-Fluor-Austausch mit SbF_3 , ZnF_2 oder Na_2SiF_6 bleiben bei (2) ebenso ergebnislos wie bei (1) die Einwirkung von HF, SbF_3 oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBF}_4$. Mit der Lewis-Säure Phosphorpentafluorid resultiert dagegen glatt das Fluorsilan (6).



Generell scheinen die Tri-tert.-butylsilane mit Elektrophilen ebenso leicht oder sogar schneller zu reagieren als vergleichbare, sterisch jedoch weniger abgeschirmte Triorganosilane. Neben den Halogenierungen^[1] zeigen dies besonders deutlich die Umsetzungen mit Halogencarbenen. Während (1) mit Diazomethan unter Kupferkatalyse keine Methyleninsertion eingeht, bilden sich mit Dihalogencarbenen, für die ein direkter elektrophiler Angriff auf die Si—H-Bindung gesichert ist^[5], die Einschiebungsprodukte (7) und (8) in jeweils 55% Ausbeute (Tabelle 1).

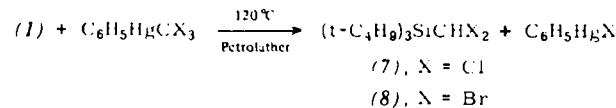


Tabelle 1. Dargestellte Tri-tert.-butylsilane ($t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiX}$ (5)–(8).

Verb.	X	Fp [°C]	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	δ [ppm]
(5)	OH	34–38	1.12 (CH_3)	4.8 (SiOH)
(6)	F	36–38	1.10 (CH_3)	[a]
(7)	CHCl_3	205–210	1.30 (CH_3)	5.54 (CHCl_3)
(8)	CHBr_3	190–195	1.27 (CH_3)	5.24 (CHBr_3)

[a] $^{19}\text{F-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 186.7$ ppm.

[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dr. W. Peter und Dr. C. Pierrard
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55