

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.

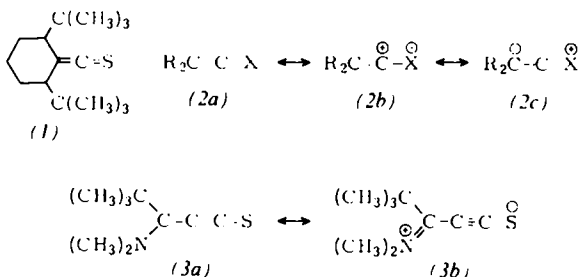
Eingegangen am 21. August 1975 [Z 323]

- [1] I. Huiduc: The Chemistry of Inorganic Ring Systems. Wiley, New York 1970; S. Pantel u. M. Becke-Goehring, Sechs- und achtegliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie. Springer, Berlin 1969.
[2] H. W. Roesky u. E. Janßen, noch unveröffentlicht.

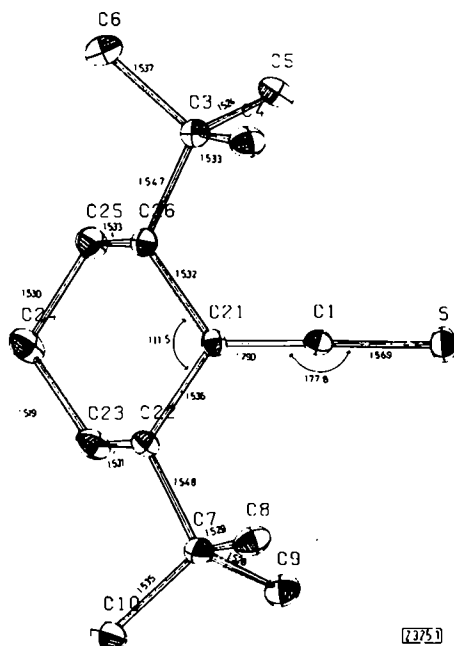
Röntgen-Strukturanalyse eines Dialkylthioketens

Von Ernst Schaumann, Surya Harto und Gunadi Adiwidjaja^[*]

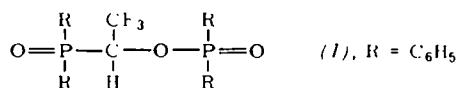
Im Gegensatz zu den vielseitig untersuchten Ketenen sind Thioketene im allgemeinen sehr unbeständig, lassen sich aber auch in einigen Fällen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten isolieren^[1, 2]. Am Beispiel des kristallinen Thioketens (1) ($F_p = 37^\circ C$)^[2a] sollte jetzt eine Röntgen-Strukturanalyse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



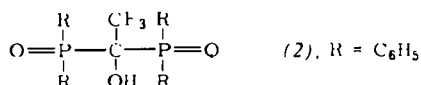
(1) kristallisiert monoklin (Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 10.834$, $b = 12.251$, $c = 12.122 \text{ \AA}$; $\beta = 108.35^\circ$). Basierend auf 1324 signifikanten Reflexen wurde die Struktur nach Direktmethoden gelöst und, wie früher beschrieben^[3], bis zum R-Wert 0.045 verfeinert.



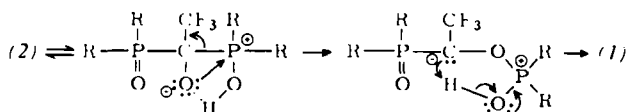
alkyl)diarylphosphinate ($(\text{OPR}_2)_2\text{OCHR}$, zum Beispiel (1), Kohlendioxid und die entsprechenden 1-H-Perfluoralkane R_fH [12].



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 Trifluoracetyldiphenylphosphan in Diäthyläther in einem Polyäthylengefäß durch, so scheidet sich schon nach wenigen Minuten eine farblose Verbindung ab, $\text{Fp} = 159-161^\circ\text{C}$, die aufgrund von Elementaranalyse, IR- und Massenspektrum als 1,1-Bis(diphenylphosphoryl)-2,2,2-trifluoräthanol (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 [13] 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.

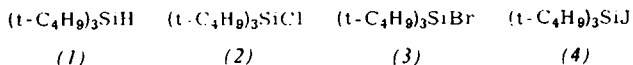
[2] E. Lindner u. H.-D. Ebert, Angew. Chem. 83, 587 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 565 (1971); E. Lindner, H.-D. Ebert, K. Geibel u. A. Haug, Chem. Ber. 104, 3121 (1971).

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

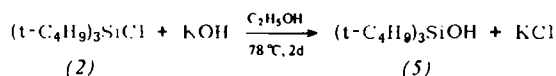
Tri-tert.-butylsilane: Reaktionsweisen und Si—C-Rotationshinderungen [1]

Von Manfred Weidenbruch, Walter Peter und Claude Pierrard [1]

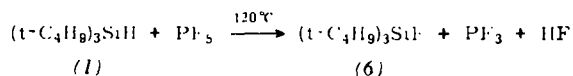
Die Reaktivität von Tri-tert.-butylsilan (1) [1–3] und der hieraus leicht darstellbaren Halogensilane (2) bis (4) [1] wird durch sterische und elektronische Effekte geprägt, die bewirken, daß sich die Si—H- und Si—Halogen-Bindungen anders als in anderen Organosilanen verhalten.



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 Einschleppungsprodukte (7) und (8) in jeweils 55% Ausbeute (Tabelle 1).

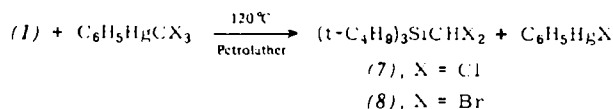


Tabelle 1. Dargestellte Tri-tert.-butylsilane $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiX}$ (5)–(8).

Verh.	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_2	205–210	1.30 (CH_3)	5.54 (CHCl_2)
(8)	CHBr_2	190–195	1.27 (CH_3)	5.24 (CHBr_2)
[a]	$^{19}\text{F-NMR}$ (CCl_4), $\delta = 186.7\text{ ppm}$.			

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