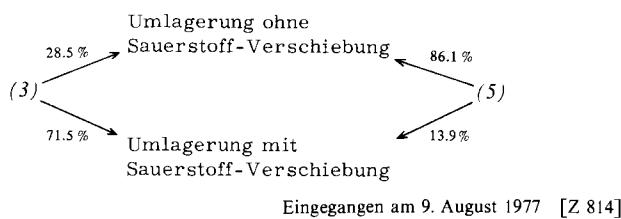


ergeben sich für die Carbene (3) und (5) folgende Anteile für die Umlagerung mit und ohne Sauerstoff-Verschiebung:



CAS-Registry-Nummern:

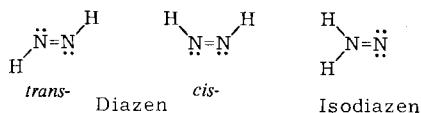
- (1) (unmarkiert): 31164-01-9 / (1)-1¹³C: 63904-55-2 /
- (2) (unmarkiert): 3893-35-4 / (2)-2¹³C: 63904-56-3 /
- [Carbonyl-¹³C]-Benzoylchlorid: 52947-05-4 / Diazoethan: 1117-96-0 /
- [Carbonyl-¹³C]-ethylacetat: 3424-59-7 / Benzylcyanid: 140-29-4 /
- Tosylazid: 941-55-9.

- [1] Übersicht: a) H. Meier, K.-P. Zeller, Angew. Chem. 87, 52 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 32 (1975); b) C. Wentrup, Top. Curr. Chem. 62, 173 (1976).
- [2] J. Fenwick, G. Frater, K. Ogi, O. P. Strausz, J. Am. Chem. Soc. 95, 124 (1973); K.-P. Zeller, H. Meier, H. Kolhorn, E. Müller, Chem. Ber. 105, 1875 (1972); K.-P. Zeller, Tetrahedron Lett. 1977, 707.
- [3] S. A. Matlin, P. G. Sammes, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1972, 2623.
- [4] A. L. Wilds, A. L. Meader, J. Org. Chem. 13, 763 (1948).
- [5] P. L. Julian, J. J. Oliver, Org. Synth. Collect. Vol. II, 391 (1943).
- [6] M. Regitz, Chem. Ber. 98, 1210 (1965).
- [7] R. Müller, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1977.
- [8] Dabei wird angenommen, daß (3) und (5) sich in einem echten Gleichgewicht befinden.

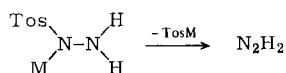
cis- und trans-Diazen (Diimin)^[1]

Von Nils Wiberg, Gerd Fischer und Heinz Bachhuber^[*]

Nach experimentellen Indizien^[1] und quantenmechanischen Rechnungen^[2] kann N₂H₂ in zwei *konstitutionsisomeren* Formen, Diazen (Diimin) und Isodiazen (Isodiimin), existieren; für das Diazen kommen darüber hinaus zwei *konfigurationsisomere* Formen, *trans*- und *cis*-Diazen, in Frage.



Wie aus massenspektrometrischen Untersuchungen hervorgeht, entstehen bei der Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden^[3] nach



in Abhängigkeit von M und der Vorbehandlung des Tosylhydrazids zwei konstitutionsisomere Spezies N₂H₂^[1]: aus Li-, Na-, K- und gealtertem Cs-tosylhydrazid bildet sich ein energieärmeres, gelbes, ab ca. -180°C hauptsächlich in Stickstoff und Hydrazin disproportionierendes N₂H₂ (Diazen), aus der frisch dargestellten Cs-Verbindung ein um etwa 13 kcal/mol (54 kJ/mol) energiereicheres, leicht isomerisierendes, farbloses, ab ca. -240°C in Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak zerfallendes N₂H₂ (Isodiazen). Die Thermolyse von Rb-tosylhydrazid liefert beide N₂H₂-Sorten.

Das energieärmere Diazen tritt, wie aus IR-spektroskopischen Messungen zu folgern ist, seinerseits in zwei konfigura-

tionsisomeren Formen auf. So haben wir bisher gefunden, daß bei der thermischen Zersetzung des K-tosylhydrazids hauptsächlich eine N₂H₂-Form (*cis*-Diazen) entsteht, welche sich an kalten Flächen in die andere Form (*trans*-Diazen) umwandelt: Leitet man das erzeugte N₂H₂-Gas durch eine mit Trockeneis (-78°C) gekühlte Glasschlange auf ein mit flüssigem Stickstoff (-196°C) gekühltes IR-Fenster, so erhält man – laut IR-Spektrum – ein Mischkondensat beider Isomere, das bei kurzer Rohrschlange bevorzugt *cis*-Diazen, bei langem Weg überwiegend *trans*-Diazen enthält. Auch die Fenstertemperatur spielt eine Rolle: Bei tieferer (höherer) Temperatur beobachtet man bevorzugt *cis*-Diazen (*trans*-Diazen).

Ein typisches IR-Spektrum des im allgemeinen hydrazinhaltigen^[4] N₂H₂-Mischkondensats weist – neben den Banden von N₂H₄ sowie zwei weiteren, möglicherweise von Wasserstoffbrückenschwingungen hervorgerufenen Absorptionen bei 2935 und 2870 cm⁻¹ – zwei Gruppen von Banden auf, die nach Zahl und Lage^[5] offenbar auf Schwingungen von *trans*- und *cis*-Diazen zurückgehen. Die Bandenintensität für das *trans*-Isomer nimmt auf Kosten der Absorptionen des *cis*-Isomers zu, wenn eine (bis zu 10 m) lange Rohrschlange^[6] und/oder ein relativ warmes IR-Fenster^[6] verwendet wird (das Spektrum eines hauptsächlich *trans*-Diazen enthaltenden Mischkondensats ist in^[3] abgebildet) – und vice versa. Würden die Veränderungen des IR-Spektrums dabei nur durch unterschiedliche Moleküllaggregation *eines* Konfigurationsisomers bewirkt, so dürfte zwar die Kondensationstemperatur, nicht aber die Länge der von N₂H₂-Gas durchströmten Kühlslange das Spektrum des N₂H₂-Kondensats beeinflussen.

IR-Schwingungsbanden von festem Diazen und Dideuteriodiazen. Die unterstrichenen Wellenzahlen [cm⁻¹] werden der *trans*-, die nicht unterstrichenen der *cis*-Form zugeordnet.

N ₂ H ₂ :	3116, 3109, 3025, 1347, 1333, 1304
N ₂ D ₂ :	2305, 2275, 1517, 1084, 989

Unsere Interpretation der Daten wird gestützt durch Untersuchungen an Dideuteriodiazen, das aufgrund des kinetischen Isotopeneffekts eine geringere Reaktionsfähigkeit, also höhere Thermo- und Isomerisierungsstabilität haben sollte. Tatsächlich enthält das Thermolysegas aus Li-[D₂]-tosylhydrazid erstaunlich wenig N₂D₄^[4]; auch besteht das Tieftemperaturkondensat – selbst nach Durchströmen einer längeren, auf -78°C gekühlten Glasschlange – nur aus einer N₂D₂-Sorte: Das IR-Spektrum des Kondensats weist nur eine Gruppe von – relativ scharfen – Banden auf, die nach Zahl und Lage^[5] der *cis*-Form entsprechen.

Die beiden konfigurationsisomeren Diazene sind nur anhand der IR-, hingegen nicht der UV- oder Massenspektren unterscheidbar. Ihr elektronischer Bau sollte daher sehr ähnlich sein (vgl. ^[2] sowie das fast übereinstimmende Elektronenspektrum von *trans*- und *cis*-Azomethan^[7]). Da sich massenspektrometrisch kein Unterschied in den Auftrettsenergien der Molekül- und Bruchstückionen beider Isomere nachweisen ließ (Fehlergrenze: ± 1.5 kcal/mol), dürfte deren Energieinhalt nahezu gleich sein. Aufgrund der beobachteten *cis* → *trans*-Isomerisierung ist *trans*-Diazen wohl etwas stabiler als *cis*-Diazen. Dies stimmt mit Berechnungen^[2] überein, wonach Isodiazen beachtlich, *cis*-Diazen aber nur wenig energiereicher als *trans*-Diazen sein soll.

Eingegangen am 4. August 1977 [Z 815]

CAS-Registry-Nummern:

- trans*-Diazen: 15626-43-4 / *cis*-Diazen: 15626-42-3 / Isodiazen: 28647-38-3 /
- Li-tosylhydrazid: 38448-42-9 / Na-tosylhydrazid: 38448-43-0 /
- K-tosylhydrazid: 38448-44-1 / Cs-tosylhydrazid: 63915-11-7 /
- Rb-tosylhydrazid: 63915-12-8.

[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dr. G. Fischer, Dr. H. Bachhuber
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

- [1] 22. Mitteilung über das Diimin und seine Derivate. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 21. Mitteilung: *N. Wiberg, G. Fischer, H. Bachhuber*, Angew. Chem. 88, 386 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 385 (1976).
- [2] *R. Ahrlrichs, V. Stämmel*, Chem. Phys. Lett. 37, 77 (1976); *N. C. Baird, R. F. Barr*, Can. J. Chem. 51, 3303 (1973); *G. Wagnière*, Theor. Chim. Acta 31, 269 (1973).
- [3] *N. Wiberg, G. Fischer, H. Bachhuber*, Chem. Ber. 107, 1456 (1974).
- [4] Wegen der hohen Zersetzungskinetik von Diazenen enthält das Thermolysegas von Alkalimetall-tosylhydraziden immer auch das Disproportionierungsprodukt Hydrazin, das sich von N_2H_2 nur ab trennen lässt, wenn man das Gasgemisch durch sehr lange, mit Trockeneis gekühlte Glasschlangen leitet.
- [5] Unter Berücksichtigung schwingungsspektroskopischer Auswahlregeln werden für *cis*-Diazen 3, für *cis*-Diazen 5 IR-aktive Absorptionen erwartet.
- [6] Wegen der Zersetzungskinetik von Diazenen darf die Temperatur des IR-Fensters maximal -180°C betragen; auch darf die Rohrschlange nicht zu lang sein.
- [7] *R. F. Hutton, C. Steel*, J. Am. Chem. Soc. 86, 745 (1964).

Synthese von überbrückten $1,3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -Diazadiphosphetidinen

Von Rodney Keat und David G. Thompson^[*]

$1,3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -Diazadiphosphetidine vom Typ (1) haben in letzter Zeit viel Beachtung gefunden^[1]. Die geometrischen Isomere dieser Heterocyclen zeichnen sich durch außerordentlich große Unterschiede der chemischen Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum^[1a-1c, 4] und durch unterschiedliche chemische Reaktivität aus^[2].

Uns gelang jetzt die „Überbrückung“ von $1,3\text{-Di-}tert\text{-butyl}-2,4\text{-dichlor-}1,3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -diazadiphosphetidin (1) zu den neuartigen kristallinen Bicyclen (4), (5a) und (5b). Sie wurden durch Elementaranalyse, Massenspektren und die spektralen

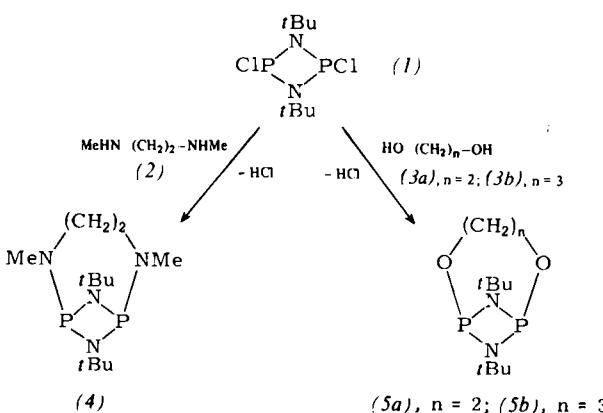


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Eigenschaften der Bicyclen (4), (5a) und (5b).

	(4)	(5a)	(5b)
Fp [°C]	36–38	65–67	182
Kp [°C/Torr]	73/0.1		
Ausb. [%]	20	23	20
δ_{P} (in CDCl_3)	155.0	177.5	135.4
δ_{CH_2} (in CDCl_3) [a]	3.12	4.17	3.97
$ \mathcal{J}_{\text{PZCH}_2} + \mathcal{J}_{\text{PNPCH}_2} $ [Hz] [a]	5.6 [b]	9.1	6.6
$\nu(\text{P}-\text{N}-\text{P})$ asymm. [cm^{-1}] (in Nujol)	846	861	899

[a] Z = O oder N.

[b] $|\mathcal{J}_{\text{PNCH}_3} + \mathcal{J}_{\text{PNPNCH}_3}| = 13.8$ Hz.

[*] Dr. R. Keat, D. G. Thompson

Department of Chemistry, University of Glasgow
Glasgow G12 8QQ (U.K.)

Daten in Tabelle 1 charakterisiert. Neben den Bicyclen bilden sich wechselnde Mengen an Polymeren; bei der Kondensation von $1,3,2\lambda^5,4\lambda^5$ -Diazadiphosphetidinen mit aromatischen Diolen werden dagegen nur Polymere erhalten^[3]. *N,N'*-Dimethyltrimethylendiamin ergab mit (1) keinen Bicyclus vom Typ (4).

Es ist noch nicht bekannt, worauf die großen Unterschiede in den ^{31}P -NMR-Spektren der geometrisch isomeren Diazadiphosphetidine vom Typ (1) beruhen^[4], doch geht aus den Spektren von (5a) und (5b) hervor, daß Konformationsänderungen des Ringes und der Substituenten (oder der Brücke) beteiligt sein müssen.

Arbeitsvorschriften

7,8-Di-*tert*-butyl-2,5-dimethyl-2,5,7,8-tetraaza-1 $\lambda^3,6\lambda^3$ -diphosphacyclof.4.1.1.octan (4): Eine Lösung von 2.75 g (31.2 mmol) (2) in 30 ml Ether wird unter Röhren bei Raumtemperatur langsam zu einer Lösung von 4.30 g (15.6 mmol) (1) in 120 ml Ether gegeben. Nach Entfernen des Niederschlags und des Lösungsmittels verbleibt ein farbloses Öl, das durch Vakuumdestillation gereinigt wird.

(5a): Eine Mischung von 0.7 g (11 mmol) (3a) und 2.4 g (12 mmol) Triethylamin in 30 ml Chloroform wird bei 0°C langsam zu einer Lösung von 3.2 g (12 mmol) (1) in 200 ml Leichtbenzin gegeben. Nach Entfernen des Salzes und des Lösungsmittels wird das Produkt zweimal im Vakuum sublimiert (ca. $50^\circ\text{C}/0.1$ Torr).

(5b) wird ähnlich wie (5a) dargestellt, aber aus Pentan umkristallisiert.

Eingegangen am 10. August 1977 [Z 820]

- [1] Neuere Arbeiten siehe z.B.: a) *G. Bulloch, R. Keat, D. G. Thompson*, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 99; b) *E. Niecke, W. Flick, S. Pohl*, Angew. Chem. 88, 305 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 309 (1976); c) *O. J. Scherer, G. Schnabl*, ibid. 88, 845 (1976) bzw. 15, 772 (1976); d) *W. Zeiss, J. Weis*, Z. Naturforsch. B 32, 485 (1977).
- [2] *R. Keat, D. G. Thompson*, unveröffentlichte Arbeiten.
- [3] *H.-G. Horn, M. Becke-Goehring*, J. Polym. Sci. A-1, 7, 959 (1969).
- [4] ^{31}P -Verschiebungen bei den isomeren Formen von $(\text{Me}_2\text{N}-\text{PN}-t\text{Bu})_2$: 95.0 und 184.7 [1a] und von $(\text{MeO}-\text{PN}-t\text{Bu})_2$: 133.7 und 202.4 [2].

Tris(*tert*-butylimino)schwefel(VI) und Bis(*tert*-butylimino)(silylimino)schwefel(VI) — Verbindungen mit „Ypsilonrien“-Struktur^[**]

Von Oskar Glemser, Siegfried Pohl, Frank-M. Tesky und Rüdiger Mews^[*]

Verbindungen mit dreifach koordiniertem Schwefel(VI) sind bisher nur selten beschrieben worden. In ihrer Struktur als gesichert gelten können neben dem SO_3 nur dessen Aza-analoge ($\text{R}_3\text{SiN}=\text{S}$)^[1] und ($\text{R}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{O}$)^[2]. Wie diese Beispiele zeigen, lassen sich mit der Trimethylsilylgruppe kleine Koordinationszahlen stabilisieren. Gleichermaßen leistet die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe^[3].

Wir fanden jetzt, daß Reaktionen von NSF_3 mit $\text{LiN}(\text{SiR}_3)\text{R}'$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, C_6H_5) zu polymeren Produkten

[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dipl.-Chem. F.-M. Tesky, Priv.-Doz. Dr. R. Mews
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Dr. S. Pohl
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld

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