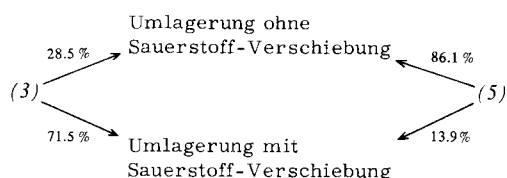


ergeben sich für die Carbene (3) und (5) folgende Anteile für die Umlagerung mit und ohne Sauerstoff-Verschiebung:



Eingegangen am 9. August 1977 [Z 814]

CAS-Registry-Nummern:

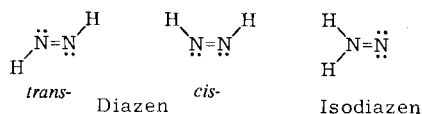
(1) (unmarkiert): 31164-01-9 / (1)-¹³C: 63904-55-2 /
 (2) (unmarkiert): 3893-35-4 / (2)-²¹³C: 63904-56-3 /
 [Carbonyl-¹³C]-Benzoylchlorid: 52947-05-4 / Diazoethan: 1117-96-0 /
 [Carbonyl-¹³C]-ethylacetat: 3424-59-7 / Benzylcyanid: 140-29-4 /
 Tosylazid: 941-55-9.

- [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. Kolshorn, 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.

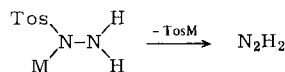
cis- und trans-Diazene (Diimin)^[1]

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

Nach experimentellen Indizien^[1] und quantenmechanischen Rechnungen^[2] kann N₂H₂ in zwei konstitutionsisomeren Formen, Diazene (Diimin) und Isodiazene (Isodiimin), existieren; für das Diazene kommen darüber hinaus zwei konfigurationsisomere Formen, trans- und cis-Diazene, 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 (Diazene), 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 (Isodiazene). Die Thermolyse von Rb-tosylhydrazid liefert beide N₂H₂-Sorten.

Das energieärmere Diazene 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-Diazene) entsteht, welche sich an kalten Flächen in die andere Form (trans-Diazene) 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-Diazene, bei langem Weg überwiegend trans-Diazene enthält. Auch die Fenstertemperatur spielt eine Rolle: Bei tieferer (höherer) Temperatur beobachtet man bevorzugt cis-Diazene (trans-Diazene).

Ein typisches IR-Spektrum des im allgemeinen hydrazinhaltingen^[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-Diazene 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-Diazene enthaltenden Mischkondensats ist in ^[3] abgebildet) – und vice versa. Würden die Veränderungen des IR-Spektrums dabei nur durch unterschiedliche Molekülaggregation eines Konfigurationsisomers bewirkt, so dürfte zwar die Kondensationstemperatur, nicht aber die Länge der von N₂H₂-Gas durchströmten Kühltischlange das Spektrum des N₂H₂-Kondensats beeinflussen.

IR-Schwingungsbanden von festem Diazene und Dideuteriodiazene. Die unterstrichenen Wellenzahlen [cm^{–1}] werden der trans-, die nicht unterstrichenen der cis-Form zugeordnet.

N₂H₂: 3116, 3109, 3025, 1347, 1333, 1304
 N₂D₂: 2305, 2275, 1517, 1084, 989

Unsere Interpretation der Daten wird gestützt durch Untersuchungen an Dideuteriodiazene, 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 Auftretensenergien der Molekül- und Bruchstückionen beider Isomere nachweisen ließ (Fehlerrgrenze: ±1.5 kcal/mol), dürfte deren Energieinhalt nahezu gleich sein. Aufgrund der beobachteten cis→trans-Isomerisierung ist trans-Diazene wohl etwas stabiler als cis-Diazene. Dies stimmt mit Berechnungen^[2] überein, wonach Isodiazene beachtlich, cis-Diazene aber nur wenig energiereicher als trans-Diazene sein soll.

Eingegangen am 4. August 1977 [Z 815]

CAS-Registry-Nummern:

trans-Diazene: 15626-43-4 / cis-Diazene: 15626-42-3 / Isodiazene: 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. Ahlrichs, V. Stämmler, 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 Zersetzlichkeit von Diazen enthält das Thermolysegas von Alkalimetall-tosylhydraziden immer auch das Disproportionierungsprodukt Hydrazin, das sich von N_2H_2 nur abtrennen läßt, wenn man das Gasgemisch durch sehr lange, mit Trockeneis gekühlte Glasschlangen leitet.
- [5] Unter Berücksichtigung schwingungsspektroskopischer Auswahlregeln werden für *trans*-Diazen 3, für *cis*-Diazen 5 IR-aktive Absorptionen erwartet.
- [6] Wegen der Zersetzlichkeit von Diazen darf die Temperatur des IR-Fensters maximal $-180^\circ C$ 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 λ^3 ,4 λ^3 -Diazadiphosphetiden

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

1,3,2 λ^3 ,4 λ^3 -Diazadiphosphetidine vom Typ (1) haben in letzter Zeit viel Beachtung gefunden^[1]. Die geometrischen Isomere dieser Heterocyklen 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-Di-*tert*-butyl-2,4-dichlor-1,3,2 λ^3 ,4 λ^3 -diazadiphosphetidin (1) zu den neuartigen kristallinen Bicyclen (4), (5a) und (5b). Sie wurden durch Elementaranalyse, Massenspektren und die spektralen

Daten in Tabelle 1 charakterisiert. Neben den Bicyclen bilden sich wechselnde Mengen an Polymeren; bei der Kondensation von 1,3,2 λ^3 ,4 λ^3 -Diazadiphosphetiden mit aromatischen Diolen werden dagegen nur Polymere erhalten^[3]. *N,N'*-Dimethyltrimethyldiamin 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 λ^3 ,6 λ^3 -diphosphabicyclo[4.1.1]octan (4): Eine Lösung von 2.75 g (31.2 mmol) (2) in 30 ml Ether wird unter Rühren 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 $0^\circ C$ 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. $50^\circ C/0.1$ Torr).

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

Eingegangen am 10. August 1977 [Z 820]

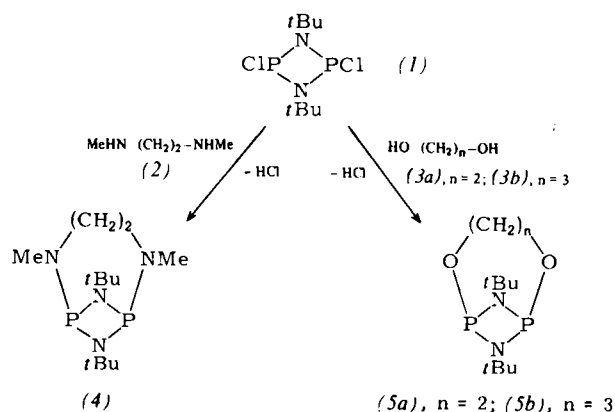


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Eigenschaften der Bicyclen (4), (5a) und (5b).

	(4)	(5a)	(5b)
Fp [$^\circ C$]	36–38	65–67	182
Kp [$^\circ C/Torr$]	73/0.1		
Ausb. [%]	20	23	20
δ_P (in $CDCl_3$)	155.0	177.5	135.4
δ_{ZCH_2} (in $CDCl_3$) [a]	3.12	4.17	3.97
$[J_{PZCH_2} + J_{PNPZCH_2}]$ [Hz] [a]	5.6 [b]	9.1	6.6
$\nu(P-N-P)$ asym. [cm^{-1}]			
(in Nujol)	846	861	899

[a] Z = O oder N.

[b] $[J_{PNCH_3} + J_{PNPCH_3}] = 13.8$ Hz.

[*] Dr. R. Keat, D. G. Thompson
Department of Chemistry, University of Glasgow
Glasgow G12 8QQ (U. K.)

Tris(*tert*-butylimino)schwefel(VI) und Bis(*tert*-butylimino)(silylimino)schwefel(VI) — Verbindungen mit „Ypsilonorien“-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-analoga $(R_3SiN=)_3S^{[1]}$ und $(R_3SiN=)_2S=O^{[2]}$. Wie diese Beispiele zeigen, lassen sich mit der Trimethylsilylgruppe kleine Koordinationszahlen stabilisieren. Gleiches leistet die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe^[3].

Wir fanden jetzt, daß Reaktionen von NSF_3 mit $LiN(SiR_3)R'$ ($R = CH_3$, $R' = CH_3$, $i-C_3H_7$, 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.