

- [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]

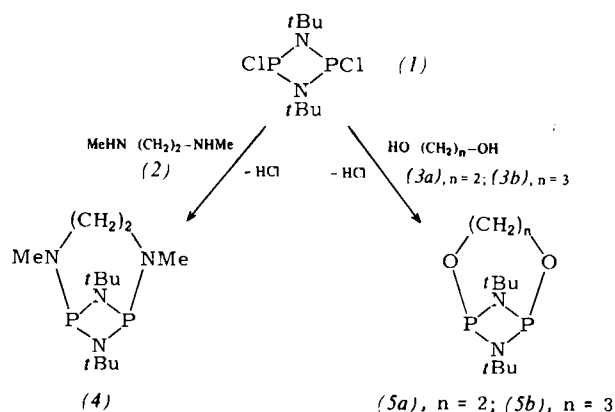


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Eigenschaften der Bicyclen (4), (5a) und (5b).

	(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_{CH_2} (in $CDCl_3$) [a]	3.12	4.17	3.97
$[J_{PCH_2} + J_{PNPCH_2}]$ [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].

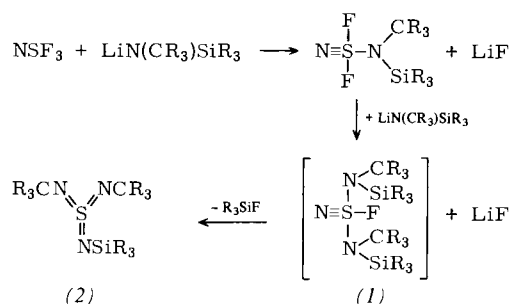
Wir fanden jetzt, daß Reaktionen von NSF_3 mit $LiN(SiR_3)R'$ ($R = CH_3$, $R' = CH_3$, $i-C_3H_7$, C_6H_5) zu polymeren Produkten

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

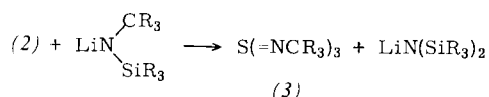
Dr. S. Pohl
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld

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

führen, daß aber die Umsetzung mit $\text{LiN}(\text{CR}_3)\text{SiR}_3$ Verbindungen mit dreifach koordiniertem Schwefel liefert.



Führt man die Reaktion bei -70°C durch, läßt sich nur (2) isolieren. Bei höherer Temperatur und bei einem Überschuß an $\text{LiN}(\text{CR}_3)\text{SiR}_3$ tritt Umamidierung zum Tris(*tert*-butyl)-Derivat (3) ein.



Die farblosen Verbindungen (2) ($\text{Fp}=11^\circ\text{C}$) und (3) ($\text{Fp}=52.5^\circ\text{C}$) konnten durch ihre IR- und Raman-Spektren [ν_{as} und ν_{sym} des SN_3 -Gerüsts werden versuchsweise die Banden bei 1215 und 1074 cm^{-1} für (2) sowie bei 1210 und 1059 cm^{-1} für (3) zugeordnet^[4], Massenspektren [(2): E.I. (70eV, nur wichtigste Bruchstücke): 261 M^+ (8.1), $246\text{ M}-\text{CH}_3^+$ (57), $191\text{ M}-\text{R}_3\text{CN}+\text{H}^+$ (99), $73\text{ R}_3\text{Si}^+$ (100), $57\text{ R}_3\text{C}^+$ (91); (3): E.I.: 245 M^+ (1.3), $230\text{ M}-\text{CH}_3^+$ (5.0), $175\text{ M}-\text{NCR}_3+\text{H}^+$ (28.6), $\text{M}-\text{NCR}_3^+$ (13.5), 57 CR_3^+ (100); F.I.: 245 M^+ (100), $174\text{ M}-\text{NCR}_3^+$ (6.2)], ^1H -NMR-Spektren [(2): $\delta(\text{CH}_3)_3\text{Si} = +0.18$, $\delta(\text{CH}_3)_3\text{C} = +1.33$; (3): $\delta(\text{CH}_3)_3\text{C} = +1.34$] und durch die Ergebnisse der Elementaranalyse charakterisiert werden.

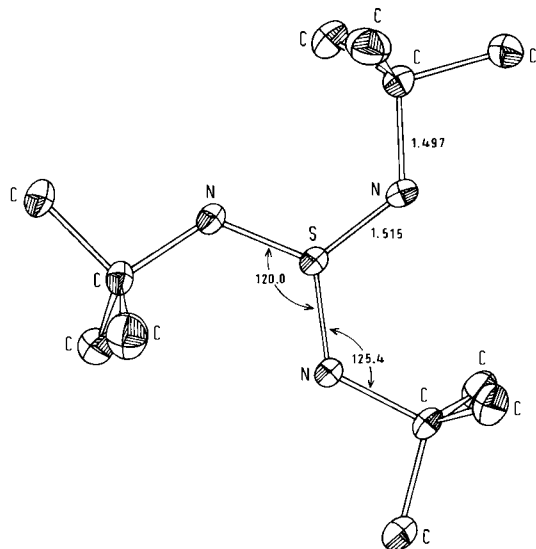


Abb. 1. Molekülstruktur von (3) mit mittleren Bindungslängen (in Å) und -winkeln (in °) (ohne H-Atome, Schwingungsellipsoide mit 50proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Über die Kristallstruktur der Moleküle gibt die an (3) bei -130°C durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse^[5] Auskunft (siehe Abb. 1). Mit ihr konnte erstmals eine trigonal-planare Koordination von Schwefel(VI) im Festkörper gesichert werden. Die $\text{S}=\text{N}$ -Abstände betragen 1.508(4), 1.517(4) und 1.519(4) Å. Die σ -Bindungen zwischen Schwefel und den Stickstoffatomen

liegen nahezu in einer Ebene. Damit ergibt sich die sterisch günstigste Anordnung für die Bildung von $3p_{\pi}(\text{S})-2p_{\pi}(\text{N})$ -Bindungen. Ähnliche Bindungsverhältnisse wurden im SN_3 -Gerüst des unter Normalbedingungen flüssigen $(\text{R}_3\text{SiN}=\text{S})_3\text{S}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$)^[1] beobachtet, dessen Struktur ebenfalls bei -130°C bestimmt wurde ($\text{S}=\text{N}$ -Abstände: $1.504(3)\text{ Å}$)^[6]. Die $\text{C}-\text{C}$ -Abstände in (3) liegen mit einem Mittelwert von 1.522 Å zwischen $1.513(6)$ und $1.537(6)\text{ Å}$. Die Positionen aller 27 H-Atome konnten ermittelt werden.

Arbeitsvorschrift

Zu 11 g (0.106 mol) NSF_3 in 50 ml Tetrahydrofuran tropft man bei -70°C in 2 bis 3 Stunden 15.1 g (0.1 mol) $\text{LiN}(\text{CR}_3)\text{SiR}_3$ mit $\text{R}=\text{CH}_3$ in 200 ml Tetrahydrofuran. Nach Entfernen der leichtflüchtigen Produkte ergibt die fraktionierende Destillation (Ölpumpenvakuum) 2.0 g (2) (7.2 % Ausbeute).

Leitet man dagegen in 2 bis 3 Stunden bei -15°C in eine Suspension von 99 g (0.65 mol) $\text{LiN}(\text{CR}_3)\text{SiR}_3$ mit $\text{R}=\text{CH}_3$ in 700 ml *n*-Hexan 31 g (0.3 mol) NSF_3 , so lassen sich 10 g (3) (19 % Ausbeute) isolieren. Als Nebenprodukte wurden $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NH}$, $\text{R}_3\text{SiNHCR}_3$, $(\text{R}_3\text{CN})_2\text{S}$, $(\text{R}_3\text{CN})_2\text{C}$, $\text{R}_3\text{CN}=\text{SF}_2=\text{NSiR}_3$ und $(\text{R}_3\text{SiN})_2\text{SF}_2$ identifiziert (R stets $=\text{CH}_3$).

Eingegangen am 19. August 1977 [Z 823]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 64011-16-1 / (3): 64011-17-2 / NSF_3 : 15930-75-3 / $\text{LiN}(\text{CMe}_3)\text{SiMe}_3$: 18270-42-3.

- [1] O. Glemser, J. Wegener, *Angew. Chem.* 82, 324 (1970); *Angew. Chem.* Int. Ed. Engl. 9, 309 (1970).
- [2] O. Glemser, M. Feser, S. P. v. Halasz, H. Saran, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8, 321 (1972).
- [3] E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* 23, 395 (1975).
- [4] Die Schwingungen ν_{as} und ν_{sym} des SN_3 -Gerüsts im $\text{S}(\text{N}=\text{SiR}_3)_3$ liegen bei 1280 und 1128.5 cm^{-1} : A. Herbrechtsmeier, O. Glemser, *J. Mol. Spectrosc.*, im Druck.
- [5] Wegen des niedrigen Schmelzpunktes der Verbindung wurden alle Daten bei -130°C gemessen. (3) kristallisiert triklin, $\text{P}\bar{1}$, mit $a=9.362(3)$, $b=9.433(3)$, $c=10.746(4)\text{ Å}$, $\alpha=96.73(2)$, $\beta=102.55(2)^\circ$, $\gamma=120.14(2)^\circ$, $V=772\text{ Å}^3$, $Z=2$. Die Struktur wurde mit Diffraktometerdaten aus der Patterson-Synthese gelöst. Die Verfeinerung mit den Strukturaktoren von 1907 Reflexen konvergierte zu einem ungewichteten R-Wert von 5.0 %.
- [6] S. Pohl, B. Krebs, G. Henkel, unveröffentlicht.

Infrarot-Rotationsdispersion flüssig-kristalliner Lösungen chiraler Moleküle^[**]

Von Ernst-Heiner Korte, Bernhard Schrader, Sauvarop Bualek und Hans Jürgen Krabbe^[*]

In nematischen Phasen sind die Längsachsen der stäbchenförmigen Moleküle parallel. Lösen sich darin einige Molprozent einer chiralen „Gastsubstanz“, so wird die Mole-

[*] Dr. E. H. Korte
Institut für Spektrochemie
Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, D-4600 Dortmund 1
Prof. Dr. B. Schrader^[+]
Teilbereich Physikalische und Theoretische Chemie der Universität-GHS
Universitätsstraße 2, D-4300 Essen 1

Dr. S. Bualek
Department of Chemistry, Mahidol-University Bangkok (Thailand)
Dr. H. J. Krabbe
VEW, Vereinigte Elektrizitätswerke Westfalen
Postfach 941, D-4600 Dortmund 1

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde am Institut für Spektrochemie, Dortmund, und an der Universität Dortmund mit Unterstützung durch den Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Deutschen Akademischen Austauschdienst und den Fonds der Chemischen Industrie durchgeführt.