

- [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. Ahlrhics, 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 *trans*-Diazen 3, für *cis*-Diazen 5 IR-aktive Absorptionserwartet.
- [6] Wegen der Zersetzungskinetik von Diazenen darf die Temperatur des IR-Fensters maximal -180°C betragen; auch darf die Rohrschlaufe 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

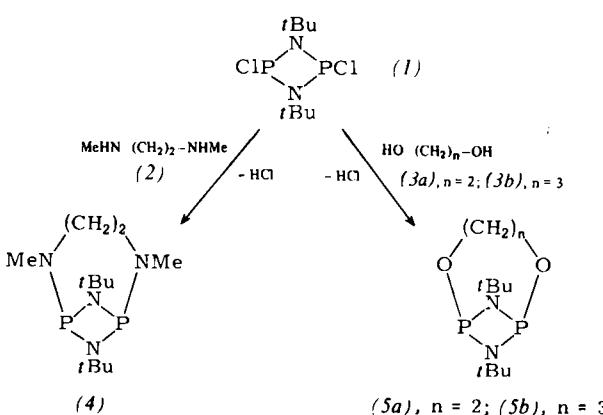


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Eigenschaften der Bicyclen (4), (5a) und (5b).

	(4)	(5a)	(5b)
Fp [$^\circ\text{C}$]	36–38	65–67	182
Kp [$^\circ\text{C/Torr}$]	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
$ \mathcal{J}_{\text{PZCH}_2} + \mathcal{J}_{\text{PNPZCH}_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] $\text{Z}=\text{O}$ 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 $1,3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -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 $\lambda^3,6\lambda^3$ -diphosphabicyclo[4.1.1]octan (4): Eine Lösung von 2.75 g (31.2 mmol) (1) 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 $(\text{Me}_2\text{N}-\text{PN}-\text{tBu})_2$: 95.0 und 184.7 [1a] und von $(\text{MeO}-\text{PN}-\text{tBu})_2$: 133.7 und 202.4 [2].

Tris(*tert*-butylimino)schwert (VI) und Bis(*tert*-butylimino)(silylimino)schwert (VI) — Verbindungen mit „Ypsilonit“-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 $(\text{R}_3\text{SiN}=\text{)S=O}^{[2]}$). Wie diese Beispiele zeigen, lassen sich mit der Trimethylsilylgruppe kleine Koordinationszahlen stabilisieren. Gleichermaßen leistet die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe^[3].

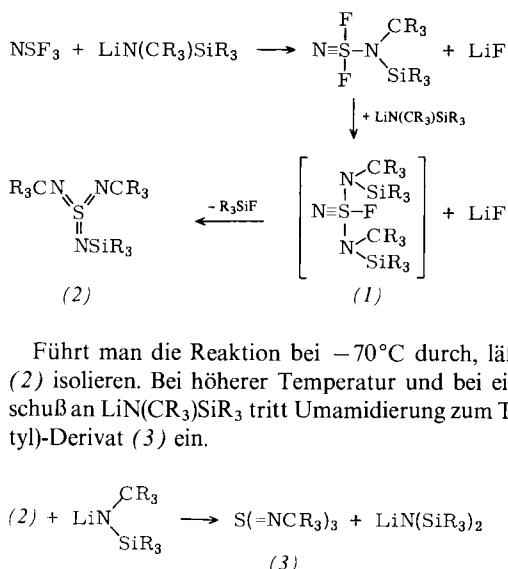
Wir fanden jetzt, daß Reaktionen von NSF_3 mit $\text{LiN}(\text{SiR}_3)\text{R}'$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, C_6H_5) zu polymeren Produkten

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

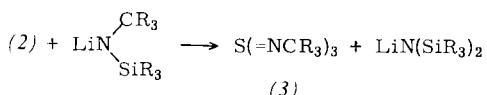
Dr. S. Pohl
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld

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

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] [¹⁴], Massenspektren [(2): E.I. (70 eV , 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)], $^1\text{H-NMR}$ -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.

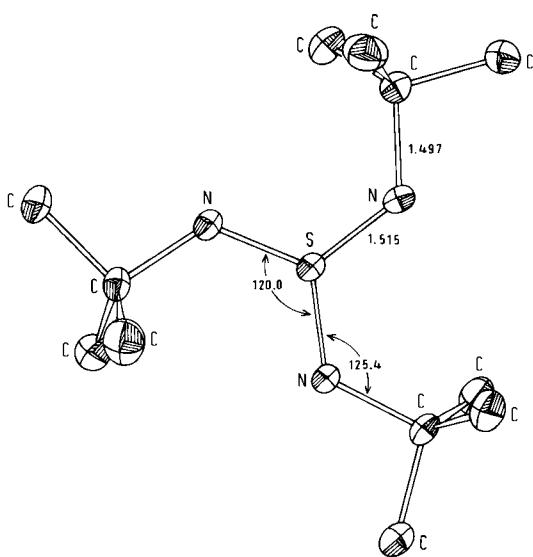


Abb. 1. Molekülstruktur von (3) mit mittleren Bindungslängen (in Å) und -winkeln (in °) (ohne H-Atome, Schwingungsellipsoide mit 50proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Über die Kristallstruktur der Moleküle gibt die an (3) bei -130°C durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse⁵¹ Auskunft (siehe Abb. 1). Mit ihr konnte erstmals eine trigonal-planare Koordination von Schwefel(vi) im Festkörper gesichert werden. Die S=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 $(\text{R}_3\text{SiN}=\text{)}_3\text{S}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$)^[1] beobachtet, dessen Struktur ebenfalls bei -130°C bestimmt wurde (S=N-Abstände: 1.504(3) Å)^[6]. Die C-C-Abstände in (3) liegen mit einem Mittelwert von 1.522 Å zwischen 1.513(6) und 1.537(6) 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 $a=9.362(3)$, $b=9.433(3)$, $c=10.746(4)$ Å, $\alpha=96.73(2)$, $\beta=102.55(2)^\circ$, $\gamma=120.14(2)^\circ$, $V=772$ Å 3 , $Z=2$. Die Struktur wurde mit Diffraktometerdaten aus der Patterson-Synthese gelöst. Die Verfeinerung mit den Strukturfaktoren 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 Krabbel^{*}

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. Krabbel
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.