

- [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

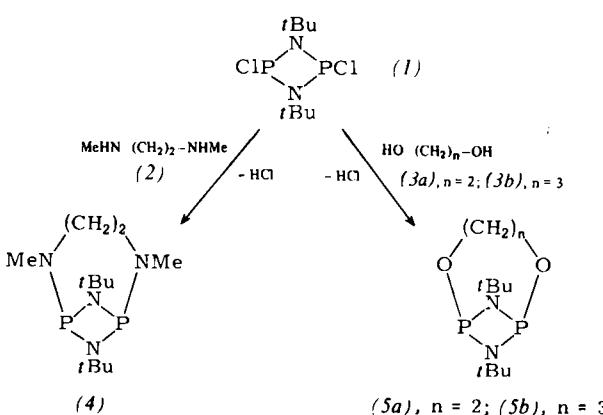


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Eigenschaften der Bicyclen (4), (5a) und (5b).

	(4)	(5a)	(5b)
Fp [°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{PCH}_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 $1,3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -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 $(\text{Me}_2\text{N}-\text{PN}-t\text{Bu})_2$: 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)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.