

- [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]

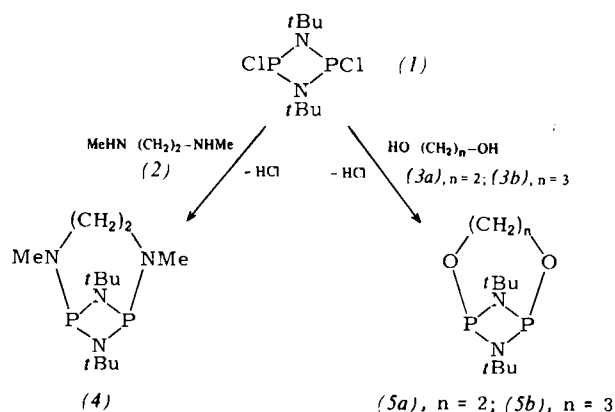


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Eigenschaften der Bicyclen (4), (5a) und (5b).

	(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.