

bezug auf die Umwandlung von 1 ab, doch wächst der Produktanteil höherer Siloxane.

Zur Klärung des Reaktionsverlaufs tragen Markierungsexperimente bei. So erhielten wir analog Versuch 5 (Tabelle 1) mit D_2 statt H_2 hauptsächlich CD_4 (84%) neben wenig partiell deuteriertem Methan (überwiegend CH_3D); weder in die siliciumhaltigen Produkte noch in 1 wird Deuterium eingebaut. Verwendung von ^{13}CO führte hauptsächlich zu $^{13}CH_4$ (84.4%), während die anderen Produkte kein ^{13}C enthielten. Daraus geht hervor, daß das Methan vor allem aus CO und H_2 gebildet wird und nur zu einem geringen Teil aus 1 oder durch Siloxan-Zersetzung oder bei der Entstehung höherer Siloxane. Durch Verwendung von $C^{18}O$ konnte gesichert werden, daß die Sauerstoffatome in den Siloxanen nicht aus dem Katalysatorträger (Kieselgur) oder anderen Quellen stammen. Ob mechanistisch analoge Prozesse an Metall-Oberflächen ablaufen wie bei der Fischer-Tropsch-Synthese^[10] und ob sich Hexamethyldisilan auch zur Desoxygenierung anderer Substrate eignet, wird von uns zur Zeit untersucht.

Eingegangen am 5. März 1984 [Z 738]

- [1] E. Colvin: *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London 1981.
 - [2] a) C. Eaborn: *Organosilicon Compounds*, Academic Press, New York 1960; b) S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem. 91* (1979) 896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18* (1979) 837; c) K. C. Brinkman, J. A. Gladysz, *Organometallics 3* (1984) 147 und zit. Lit.; d) K. Tamao, N. Ishida, T. Tanaka, M. Kumada, *ibid. 2* (1983) 1694.
 - [3] I. S. Alnaimi, W. P. Weber, *Organometallics 2* (1983) 903 und zit. Lit.
 - [4] Vgl. K. Tamao, M. Akita, R. Kanatani, N. Ishida, M. Kumada, *J. Organomet. Chem. 226* (1982) C9; T. J. Groshens, K. J. Klabunde, *Organometallics 1* (1982) 564; E. Colomer, R. J. P. Corriu, C. Marzin, A. Vioux, *Inorg. Chem. 21* (1982) 368; G. SÜB-FINK, *Angew. Chem. 94* (1982) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21* (1982) 73; *Angew. Chem. Suppl. 1982*, 71; M.-J. Fernandez, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982*, 310.
 - [5] Über eine seltsame Beschleunigung der Übergangsmetall-katalysierten Reduktion von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff in Anwesenheit von Hydrosilanen berichtete L. Kaplan, *Organometallics 1* (1982) 1102.
 - [6] W. Nöll: *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press, New York 1968; B. Arkles, *Chemtech. 13* (1983) 542.
 - [7] M. D. Curtis, P. S. Epstein, *Adv. Organomet. Chem. 19* (1981) 213.
 - [8] I. M. T. Davidson, A. V. Howard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1975, 69.
 - [9] Es gibt Hinweise darauf, daß die Et-Si-Bindung langsamer oxidativ gespalten wird als die Me-Si-Bindung: L. Spialter, D. J. Austin, *Inorg. Chem. 5* (1966) 1975.
 - [10] C. K. Rofer-DePorter, *Chem. Rev. 81* (1981) 447.

Erster Hinweis auf ein intermediäres Nitrilo- λ^5 -phosphan >P≡N**

Von Ghislaine Sicard, Antoine Baceiredo, Guy Bertrand
und Jean-Pierre Majoral**

Zu den faszinierendsten Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie der schweren Hauptgruppenelemente gehören Synthese und Studium von Verbindungen mit p_x - p_x -Mehrfachbindungen^[1]. Während Spezies mit Doppelbindungen häufig untersucht wurden, befassen sich nur wenige Arbeiten mit Verbindungen, die Dreifachbindungen zwischen

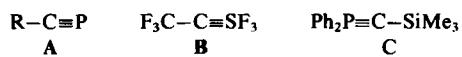
[*] Dr. G. Bertrand, G. Sicard, A. Baceiredo
Laboratoire des Organométalliques, ERA 829

Laboratoire des Organométalliques, ERA 829
Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse cédex (Frankreich)

Dr. J. P. Majoral
Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote, ERA 926
Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse cédex (Frankreich)

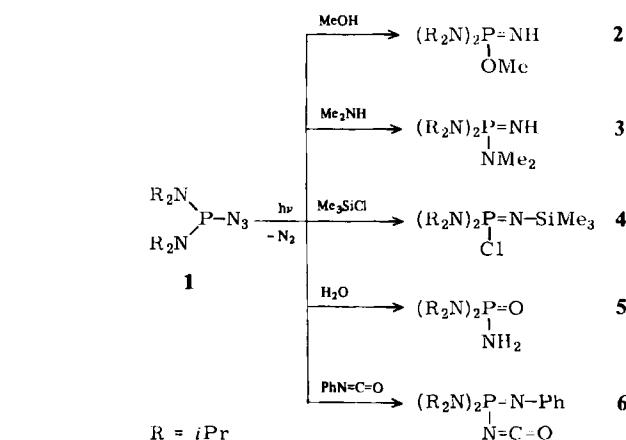
[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS unterstützt. Wir danken Dr. G. Trinquier für Diskussionsbeiträge.

Elementen der zweiten und dritten Periode enthalten; so wurde über einige Phosphaalkine A^[1c], das Trifluorethylidinschwefeltrifluorid B^[1f] und nur über ein intermediäres λ⁵-Phosphaacetylen C^[2] berichtet.



Kürzlich wurde durch ab-initio-Rechnungen gezeigt^[3], daß Singulett- λ^3 -Phosphinonitren $\text{H}_2\text{P}-\text{N}$ besser als Nitrilo- λ^5 -phosphan $\text{H}_2\text{P}\equiv\text{N}$ formuliert wird, und zwar aufgrund der Delokalisierung der einsamen Elektronenpaare $n_{\pi}(\text{P}) \rightarrow p_{\pi}(\text{N})$ und $n_{\pi}(\text{N}) \rightarrow d_{\pi}(\text{P})$. Daraufhin versuchten wir, ein „ λ^3 -Phosphinonitren - Nitrilo- λ^5 -phosphan“ durch Photolyse eines Azidophosphans zu erzeugen.

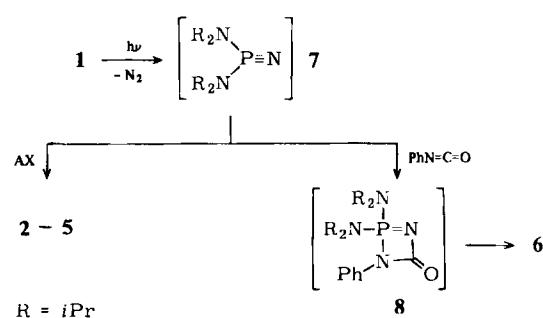
Wir wählten Azidobis(diisopropylamino)phosphan **1**^[4], um 1. Staudinger-Reaktionen zu $[(R_2N)_2PN]_n$ durch sterische Effekte zu unterdrücken^[5] und 2. die Bildung eines trikoordinierten λ^5 -Phosphans $R_2N-P(=NR)_2$ ^[6] durch Verwendung schlecht wandernder Gruppen zu verhüten.



Schema 1

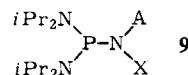
1 wurde in Benzol mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 300$ nm^[7] bei Raumtemperatur in Gegenwart stöchiometrischer Anteile von Afbangreagentien (Schema 1) photolysiert. Die Produkte 2 bis 6 entstanden in nahezu quantitativer Ausbeute^[8].

Wir postulieren, daß 2 bis 5 durch 1,2-Addition von AX an die Phosphor-Stickstoff-Dreifachbindung eines intermediären Bis(diisopropylamino)nitrilo- λ^5 -phosphans 7 entstehen. Das Diamino(imino)isocyanato- λ^5 -phosphan 6 bildet sich wahrscheinlich durch [2 + 2]-Cycloaddition von Phenylisocyanat an 7 und anschließende Ringöffnung des gespannten Addukts 8.



1,1-Addukte vom Typ **9** wurden nicht beobachtet und dürften demnach als Vorläufer von **2** bis **5** ausscheiden. Darüber hinaus traten auch keine Absangreaktionen mit

Monoolefinen oder konjuguierten Dienen oder Dimethylsulfid auf. Alle diese Befunde zeigen, daß das λ^3 -Phosphonitren als Nitrilo- λ^5 -phosphan reagiert. Dies ist völlig in Einklang mit der berechneten Struktur mit polarisierter Phosphor-Stickstoff-Dreifachbindung^[3]. Es ist bemerkens-



wert, daß anders als bei tetra- oder pentakoordinierten Phosphoraziden^[9] keine Curtius-Umlagerung eintritt; auch dies spricht für die Stabilisierung des Nitrens.

Eingegangen am 29. Februar,
in veränderter Fassung am 24. April 1984 [Z 729]

- [1] a) G. Bertrand, G. Trinquier, P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem. Libr. Organomet. Chem. Rev.* 12 (1981) 1; b) L. E. Gusein'nikov, N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* 79 (1979) 529; c) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731; d) E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* 10 (1980) 193; e) M. Regitz, G. Maas, *Top. Current Chem.* 97 (1981) 71; f) B. Pötter, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 150.

- [2] R. Appel, V. Barth, J. Peters, *Int. Conf. Phosphorus Chemistry*, Halle 1979; R. Appel, J. Peters, R. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 475 (1981) 18.
[3] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6969.
[4] O. J. Scherer, W. Gläbel, *Z. Phys. Chem.* 99 (1975) 246.
[5] K. C. Paciorek, R. Kratzer, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 594; G. Tesi, C. P. Haber, C. M. Douglas, *Proc. Chem. Soc.* 1960, 219.
[6] H. G. Schäfer, Dissertation, Universität Bielefeld 1981; D. A. Wildbrett, Dissertation, Universität Bielefeld 1981.
[7] Ohne UV-Bestrahlung oder beim Erhitzen auf über 70°C fand innerhalb von 12 h keine Reaktion statt.
[8] 2: $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = +34$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 1.17$ (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 1.22 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 3.42 (m, 4 H), 3.45 (d, 3 H, $^3J_{\text{PH}} = 12$ Hz); MS: m/z 277 (M^+). - 3: $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = +32.2$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 1.21$ (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.25$ Hz), 1.32 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.25$ Hz), 2.59 (d, 6 H, $^3J_{\text{PH}} = 9.5$ Hz), 3.46 (m, 4 H); IR (KBr): 1306 cm^{-1} ($\text{P}=\text{N}$); MS: m/z 290 (M^+). - 4: $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = -7.9$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 0.27$ (s, 9 H), 1.24 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 1.27 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 3.53 (m, 4 H); IR (C_6H_6): 1265 cm^{-1} ($\text{P}=\text{N}$); MS: m/z 354 (M^+). - 5: $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = +18$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.18$ (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 1.22 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 2.53 (br. s, 2 H), 3.40 (m, 4 H); IR (CCl_4): 3485, 3355, 3200 (NH_2), 1210 cm^{-1} ($\text{P}=\text{O}$); MS: m/z 263 (M^+). - 6: $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = +6.4$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.17$ (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 1.20 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 3.30 (m, 4 H), 7.05 (m, 5 H); IR (C_6H_6): 2165 ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$), 1315 cm^{-1} ($\text{P}=\text{N}$); MS: m/z 364 (M^+).
[9] A. Baceiredo, J. P. Majoral, G. Bertrand, *Nouv. J. Chim.* 7 (1983) 255; M. Mulliez, J. P. Majoral, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 285; J. P. Majoral, G. Bertrand, A. Baceiredo, M. Mulliez, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 221.

NEUE BÜCHER

Carbanion Chemistry. Von R. B. Bates und C. A. Ogle. Springer-Verlag, Berlin 1983. VII, 117 S., geb. DM 48.00.

Titel und Umfang des Werks lassen auf eine Einführung in die Carbanionen-Chemie hoffen; hier besteht ein Nachholbedarf, denn die „neueste“ Einführung ist bereits zehn Jahre alt.

Doch schon das Vorwort offenbart, daß die Autoren ihren Anspruch viel niedriger setzen: „This book was prepared with the idea of collecting some of the multitudinous new literature on carbanions and presenting it along with the fundamentals of carbanion chemistry“. Es verspricht ferner einen Schwerpunkt bei Ergebnissen aus den Jahren 1976–1982 mit etwa der 785 Literaturzitate.

In acht Kapiteln (74 S.) werden Struktur, Herstellung und Reaktionsweise von Carbanionen sowie von Organoalkalimetall-, -erdalkalimetall-, -aluminium-, -zink- und -cadmium-Verbindungen sehr komprimiert behandelt. Auf Kapitel IX (2 S.), „Carbanion Equivalents“, hätten die Autoren ohne Substanzverlust verzichten können; die Zusammenstellung (recht willkürlich) ausgewählter Literaturhinweise auf Syntheseäquivalente für nicht unmittelbar zugängliche Carbanionen ist ohne Kommentar kaum eine Hilfe. Die Alternative – eine ausführliche Einbeziehung von präparativen Anwendungen – würde den Rahmen des schmalen Bandes sprengen.

Bei der gebotenen Informationsfülle auf engstem Raum können Probleme nur angedeutet und tiefere Einsichten nicht vermittelt werden. Versuche, übergeordnete Gesichtspunkte herauszuarbeiten, werden nur gelegentlich unternommen und fallen dann meist oberflächlich aus. So bekommt man über die Regioselektivität der elektro-

trophilen Substitution von Dianionen (einem Arbeitsgebiet von Bates) nur die folgende „Bauernregel“ mit (S. 42): „... the first reaction with an electrophile will occur where the last proton came off (assuming the dianion was generated by removal of protons)“. Abgesehen davon, daß die Regel oft nicht zutrifft (unter anderem schon deshalb, weil verschiedene CH-Säuren als Vorstufe desselben Dianions dienen können), vermißt der Leser eine Begründung, welche ihm zur Einsicht verhilft.

Neuere Entwicklungen, welche heute die Carbanionen-Literatur beherrschen und die schon 1981 in voller Blüte standen (z. B. die stereoselektive Substitution von Carbanionen, die Veränderung der Selektivitäten durch Metall austausch, die durch Heteroatome gerichtete Lithierung), sind für den Insider zwar erkennbar, doch gehen sie in der Gleichförmigkeit des Materials unter.

Möchten die Autoren vielleicht nur ein Hilfsmittel für das rasche Auffinden neuerer Originalliteratur bieten? Aber auch dann sind einige Minuspunkte anzumerken. So lösen sie ihr im Vorwort gegebenes Versprechen nicht voll ein, denn aus dem Jahr 1982 werden nur fünf Arbeiten (davon drei eigene) zitiert. Auch konnte der Rezensent nicht feststellen, unter welchen Gesichtspunkten die Literatur ausgewählt wurde. Darüber, welche Arbeiten die wichtigsten sind, läßt sich gut streiten. Unabhängig davon jedoch fällt auf, daß die Literatur aus dem deutschsprachigen Raum stark unterrepräsentiert ist; nur wenige Arbeitsgruppen aus diesem Bereich werden ihre Beiträge ausreichend gewürdigt sehen. Die Zahl der Zitate (von insgesamt 785) ist ein grobes, aber gleichwohl bezeichnendes Maß: Seebach (21), Schlosser (6), Schöllkopf (5), Kauffmann (4), Hüning (2), Bestmann (1), R. R. Schmidt (1), Reetz (1), usw. Auch grundlegende Arbeiten bleiben unerwähnt. Der Le-