

der resonanzbedingte Bindungsausgleich in den Thiazaphospholen 5 sogar weiter zu gehen als im Thiadiazol 8. Die mindere Qualität des Vergleichsmaterials macht allerdings eine Überprüfung an einem weiteren Beispielpaar notwendig.

Eingegangen am 12. September,
in veränderter Fassung am 14. November 1984 [Z 993]

- [1] L. L. Bambas in A. Weissberger: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 4, Interscience, New York 1952, S. 88.
- [2] Zu 5 g 3 und der äquimolaren Menge PCl_3 in 100 mL Acetonitril wird unter kräftigem Rühren bei 0°C die vierfach molare Menge Triethylamin während 0.5 h getropft. Bei der Zugabe des letzten Viertels wird die Lösung gelb bis orange-gelb. Der Triethylammoniumhalogenid-Niederschlag wird durch eine Fritte abfiltriert, mit wenig Acetonitril gewaschen und das Filtrat bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 100 mL Ether digeriert und die etherische Lösung filtriert. Nach Abziehen des Ethers bleibt analysenreines 5 zurück. 5c ist in Acetonitril unlöslich, wird zusammen mit den Triethylammoniumhalogeniden abgetrennt und daraus mit viel Benzol extrahiert.
- [3] O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 392.
- [4] Zum Beispiel ist 2-Dimethylamino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol farblos: E. Hoggarth, *J. Chem. Soc.* 1949, 1163.
- [5] Z. V. Zvonkova, A. V. Khvatkina, *Kristallografija (Moskau)* 10 (1965) 734; Standardabweichungen fehlen.
- [6] $\rho_{\text{het}} = 1.387 \text{ g cm}^{-3}$, 869 beobachtete von 1074 unabhängigen Reflexen ($I \geq 2.0\sigma(I)$), $R = 0.063$, Syntex-P2-Vierkreisdiffraktometer, $\lambda = 154.178 \text{ pm}$ ($\text{CuK}\alpha$), $2\theta_{\text{max}} = 135^\circ$. Empirische Absorptionskorrektur, Verfeinerung der H-Atome: isotrop, frei. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51138, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

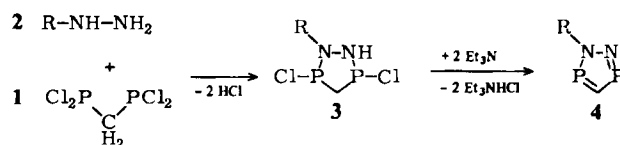
1,2,3,5-Diazadiphosphole – das erste 1,3-Diphospha-1,3-dien-System**

Von Alfred Schmidpeter*, Christian Leyh und
Konstantin Karaghiosoff

Der Einbau von Phosphor(III) in ein 6π -System begünstigt die Zweifach- gegenüber der Dreifachkoordination von Phosphor und ermöglicht die Herstellung stabiler cyclischer Phosphaalkene $-\text{P}=\text{CH}-$ und Iminophosphane $-\text{P}=\text{N}-$ ^[1], während vergleichbar substituierte acyclische Verbindungen nicht beständig sind. Reicht diese Stabilisierung nun auch aus, um zwei Phosphoratome in einem Ring in der Zweifachkoordination zu halten^[2], und läßt sich damit insbesondere ein cyclisches 1,3-Diphospha-1,3-dien-System gewinnen? Die Synthese eines acyclischen 1,3-Diphospha-1,3-diens ist bisher nicht gelungen^[3,4].

Ein formelmäßig einfacher Weg zu einem Fünfring mit konjugierter Phosphaethen- und Iminophosphan-Einheit $-\text{P}=\text{CH}-\text{P}=\text{N}-$ bietet die Kondensation von Bis(dichlorphosphino)methan 1^[5] mit primären Hydrazinen 2. Tatsächlich reagiert 1 mit Phenylhydrazin (im Überschuß oder mit Pyridin als Hilfsbase) zum isolierbaren, aber unbeständigen 1,2,3,5-Diazadiphospholan 3b; Triethylamin als Hilfsbase bewirkt darüber hinaus die HCl-Abspaltung zum gesuchten 1-Phenyl-1,2,3,5-diazadiphosphol 4b^[6], das sich destillativ reinigen läßt. Seine Ausbeute ist infolge der Bildung unlöslicher Nebenprodukte allerdings gering^[7].

4b ist eine farblose Flüssigkeit. Beim Erwärmen bleibt sie bis 80°C unverändert, verfestigt sich dann jedoch in-

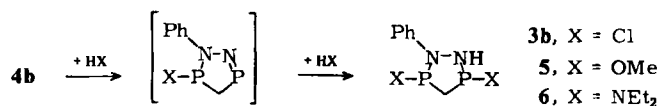


a, R = Me; b, R = Ph

nerhalb weniger Sekunden; aus einer Lösung von 4b in Toluol fällt daher bei 80°C ein unlöslicher und unschmelzbarer Niederschlag aus. Im strikten Gegensatz zur Oxidationsunempfindlichkeit von Azaphospholen^[8] ist 4b außerordentlich O_2 -empfindlich: Bei Sauerstoffzutritt färbt es sich unter Erwärmen orange und geht innerhalb von 2 h über zähflüssig und gallertig in eine harte, braune, unlösliche Masse über, die bis 300°C nicht schmilzt. Laut Analyse ist das Produkt durch die Aufnahme von zwei (oder drei) Atomen Sauerstoff pro Molekül 4b entstanden. α -Dione wie Biacetyl oder 1,2-Naphthochinon wirken auf 4b auch bei 50°C nicht ein. 4b läßt sich weder mit MeI noch mit $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ methylieren.

Die konjugative Stabilisierung der Zweifachkoordination der beiden Phosphoratome in 4b zeigt sich auch darin, daß Additionen immer an beide Doppelbindungen stattfinden, daß also das nicht mehr resonanzstabilisierte Addukt der ersten Stufe leichter addiert als das Edukt.

So nimmt 4b im Molverhältnis 1:2 HCl unter Rückbildung von 3b auf; bei geringerem HCl-Angebot bleibt ein Teil 4b unumgesetzt. Ebenso entstehen mit Methanol und Diethylamin die Diazadiphospholane 5 bzw. 6 (Tabelle 1). Dabei wird nur jeweils ein (aufgrund des ^1H -NMR- (CH_2) -Aufspaltungsmusters wahrscheinlich das *trans*-) Isomer beobachtet.



In gleicher Weise wie 4b wurde aus 1 mit Methylhydrazin (über 3a) 1-Methyl-1,2,3,5-diazadiphosphol 4a erhalten, konnte aber nicht destillativ gereinigt werden. Die Umsetzungen von 1 mit 2, R = 4-NO₂C₆H₄ oder Ph₂PO, blieben erfolglos. In den NMR-Spektren von 4 (Tabelle 1)

Tabelle 1. NMR-Daten von 4, 3, 5 und 6, wenn nicht anders angegeben in CDCl_3 (J [Hz]).

	4a	4b	3a	3b	5	6
$\delta^{31}\text{P}$ P-3	265.1[a, b]	265.8[a, b]	103.3[d]	108.9[e]	118.1	72.0
P-5	279.5[a, c]	274.6[a, c]	111.4[d]	113.6[e]	124.8	78.9
$J(\text{PCP})$	22.7	24.7	38.3	25.5	10.6	12.0
$\delta^{13}\text{C}$ C-4	162.2	162.2	55.3	55.9	45.0	35.0
$J(\text{P-3C})$	77.7[b]	78.3[b]	43.3	43.6	28.6	18.6
$J(\text{P-5C})$	52.7[c]	53.2[c]	39.7	40.1	23.9	15.4
$\delta^{13}\text{C}$ CH ₃	29.6		38.2			54.2, 54.3
$J(\text{PN, OC})$			16.5			11.7, 15.1
$\delta^1\text{H}$ 4-H	9.10	9.23		2.89, 3.75 [f]		2.08, 2.41
$J(\text{P-3CH})$	30.1[b]	29.3[b]				
$J(\text{P-5CH})$	43.6[c]	45.1[c]				
$\delta^1\text{H}$ 2-H				5.74	4.76	4.19
$J(\text{PNH})$				47.5	39.4	38.2
$\delta^1\text{H}$ CH ₃	4.3					3.26, 3.29
$J(\text{PN, OCH})$	8.4					12.9, 13.5

[a] Breit. [b, c] Zuordnung aufgrund der entsprechenden und gleich abgestuften $J(\text{PC})$ - und $J(\text{PCH})$ -Werte in 1H- bzw. 2H-1,2,3-Diazaphospholen [8]; die übrigen Zuordnungen sind nicht gesichert. [d] In Benzol. [e] In Acetonitril. [f] Überlagert.

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. C. Leyh, Dipl.-Chem. K. Karaghiosoff
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 66. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 65. Mitteilung: A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, C. Cleve, D. Schomburg, *Angew. Chem.* 97 (1985) 125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 2.

sind die für 1,2-Azaphosphole charakteristische Tieffeldverschiebung der Phosphorresonanzen und die ungewöhnlich tiefe Lage des 4-H-Signals hervorzuheben.

Eingegangen am 24. September 1984 [Z 1003]

- [1] Vgl. J. H. Weinmaier, J. Lubert, A. Schmidpeter, S. Pohl, *Angew. Chem.* 91 (1979) 442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 412.
- [2] In dem mit CF_3 -Gruppen persubstituierten 1,4-Diphosphinin und 1,2,5-Thiadiphosphol sind zwei spezielle Beispiele dafür bereits beschrieben worden: Y. Kobayashi, S. Fujino, I. Kumadaki, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2465.
- [3] R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* 116 (1983) 938.
- [4] Im Gegensatz zum konjugierten 1,3-Diphospha-1,3-dien ist ein cumuliertes 1,3-Diphosphaalken seit kurzem bekannt: M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 689; H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* 96 (1984) 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 618; H. H. Karsch, F. H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3687; R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 619.
- [5] Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 47 (1977) 755; *J. Gen. Chem. USSR* 47 (1977) 707; I. F. Lutsenko, *Z. Chem.* 24 (1984) 345.
- [6] Bei der Umsetzung von 1 mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (A. A. Prishchenko, A. A. Borisenko, N. E. Nifantev, Z. S. Novikova, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 51 (1981) 482) bleibt die Bildung eines entsprechenden acyclischen Diphosphadiens $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{P}=\text{CH}-\text{P}=\text{NSiMe}_3$ dagegen aus, obwohl es als Phosphavinylloges von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* 23 (1975) 395) besonders günstig erscheint.
- [7] Zu 5.00 mL (31.4 mmol) $\text{CH}_2(\text{PCl}_2)_2$ [5] in 120 mL wasserfreiem Ether werden bei 0°C 3.09 mL (31.4 mmol) PhN_2H_3 und 17.5 mL (125.5 mmol) Et_3N in 30 mL Ether unter Rühren getropft. Nach 20 min bei Raumtemperatur wird der farblose Niederschlag über eine Fritte abfiltriert und mit Ether gewaschen. Der nach dem Eindampfen des Filtrats verbleibende Rückstand wird bei $50-60^\circ\text{C}$ (Badtemperatur)/ 10^{-4} Torr destilliert und liefert 723 mg **4b** (13%).
- [8] J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2278.

Phenylsilaisocyanid, die erste Organosiliciumverbindung mit formaler SiN-Dreifachbindung**

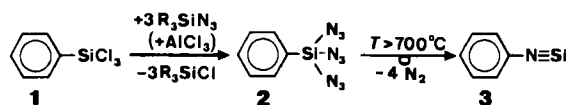
Von Hans Bock* und Ralph Dammel

Professor Gerhard Fritz zum 65. Geburtstag gewidmet

Die als Doppelbindungsregel bezeichnete Annahme, daß Hauptgruppenelemente höherer Perioden nur begrenzt $p_\pi-p_\pi$ -Mehrfachbindungen bilden, wird seit 1979 mehr und mehr auch für siliciumorganische Verbindungen widerlegt: Es konnten sowohl kurzlebige einfache Moleküle wie Silatoluol^[1a], Silabenzol^[1b] und Silaethen^[1c] spektroskopisch nachgewiesen als auch $\text{Si}=\text{C}$ -^[1d] und $\text{Si}=\text{Si}$ -Verbindungen^[1e] mit sperrigen Substituenten in Substanz isoliert werden. Schon vor nahezu 20 Jahren wurde über die Matrix-Photolyse des Azidosilans H_3SiN_3 zu HNSi ^[2a] berichtet; kürzlich wurden Rechnungen zum System $\text{RSi}=\text{SiR} \leftrightarrow \text{R}_2\text{Si}=\text{Si}^{[2]}$ veröffentlicht. Uns gelang jetzt der PE-spektroskopische Nachweis von Phenylsilaisocyanid $\text{H}_3\text{C}_6-\text{N}=\text{Si}$ 3, einer Organosiliciumverbindung mit vermutlich linearer^[4] Gruppierung $\text{C}-\text{N}=\text{Si}$ und endständigem Silicium der Koordinationszahl 1.

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. R. Dammel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Gasphasen-Reaktionen, 48. Mitteilung. Vorgetragen auf dem VII. Int. Symp. Organosilicon Chem. in Kyoto/Japan, September 1984. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Land Hessen und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 47. Mitteilung: M. Binnewies, B. Solouki, H. Bock, R. Becherer, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* 96 (1984) 704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 731.



Edukt ist Triazido(phenyl)silan 2, das aus Trichlor(phenyl)silan 1 durch AlCl_3 -katalysierte Umazidierung mit Azidotrimethylsilan hergestellt wird^[5]. Die „kontrollierte Explosion“ von 2 im Strömungssystem bei ca. 10^{-2} mbar erfordert Temperaturen von über 700°C (!); sie kann wie bei anderen Aziden^[6a-c] mit geringen Substanzmengen unter photoelektronen(PE)-spektroskopischer Echtzeit-Analytik^[6d,7] gefahrlos durchgeführt werden. Anhand der temperaturabhängig registrierten Ionisationsmuster lassen sich die N_2 -Abspaltungsbedingungen optimieren und – bei weitgehend einheitlichen Reaktionskanälen – die entstehenden N_2 -Eliminierungsprodukte identifizieren^[6] (Abb. 1).

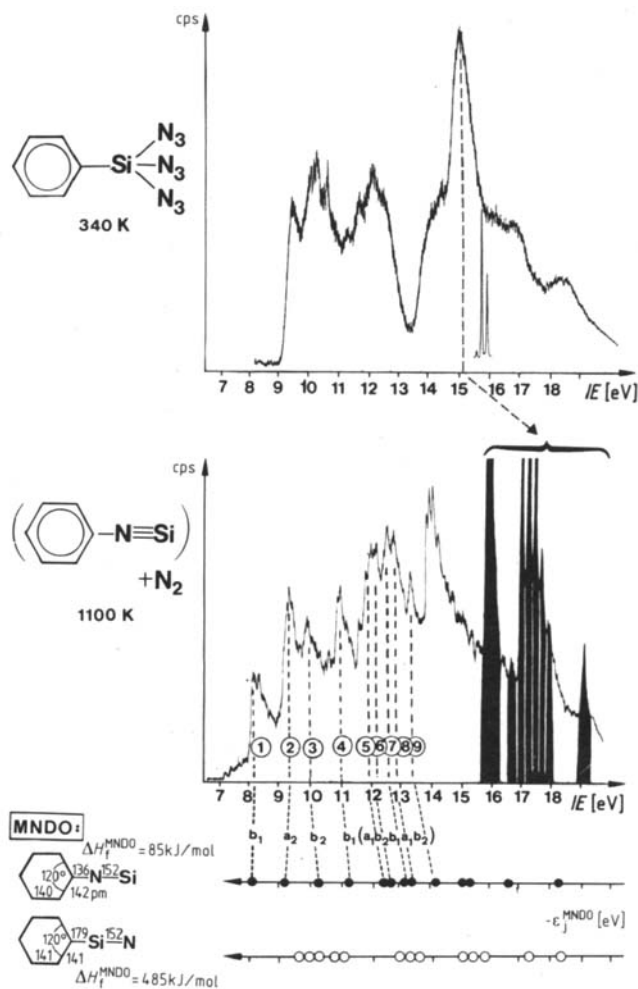


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von 2 bei 340 K (oben) und dessen Pyrolyseprodukt bei 1100 K (Mitte) [7] (schwarz: N_2 -Banden). Zur Zuordnung des 1100 K-Spektrums via Koopmans-Korrelation, $IE_x^* = -\epsilon_j^{\text{MND0}}$, sind für die Isomere $\text{H}_3\text{C}_6-\text{N}=\text{Si}$ 3 und $\text{H}_3\text{C}_6-\text{Si}=\text{N}$ die Eigenwerte $-\epsilon_j^{\text{MND0}}$ aus geometrieoptimierten MND0-Berechnungen angegeben (vgl. Text).

Bei 1100 K ist das Triazidosilan 2 nach den PE-Spektren vollständig zersetzt^[7]; seine mächtige Azid-Bande zwischen 15 und 16 eV ist den intensiven N_2 -Banden (schwarz in Abb. 1) gewichen. Das Pyrolysat zeigt im niederenergetischen Bereich zwischen 8 und 14 eV ein Ionisationsmuster aus neun weitgehend separierten Banden^[7], das mit folgenden Argumenten Phenylsilaisocyanid 3 zugeordnet wird: