

Die Bildungsbedingungen und die Beständigkeit der neuen Verbindung lassen erwarten, daß auch andere Suboxide darstellbar sind. Paradox erscheint, daß die Synthese dieses Suboxides unter erhöhtem Sauerstoffdruck gelingt. Mögliche Erklärungen sind eine hohe thermodynamische Stabilität der neuen Verbindung oder die Fixierung der Silberaktivität durch das stets in den Reaktionsansätzen vorhandene Silbermetall und gleichzeitig eine kinetische Hemmung der Gleichgewichtseinstellung zwischen der Sauerstoffaktivität in der Gasphase und im Festkörper.

Experimentelles

Innige Gemenge der Ausgangssubstanzen Ag_2O und GeO_2 im molaren Verhältnis 5:1 oder Ag_2O , Ag und GeO_2 im molaren Verhältnis 2.5:5:2 werden im Silbertiegel im Sauerstoffhochdruck-Autoklaven bei $p(\text{O}_2) \approx 500$ bar und 320 °C unter Zugabe von wenig Wasser als Mineralisator zur Reaktion gebracht (Reaktionsdauer 10–14 d). GeO_2 (Strem, 99.999 %); Ag-Pulver wird mit Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel bei Raumtemperatur aus schwach ammoniakalischer AgNO_3 -Lösung gefällt; Ag_2O erhält man durch Fällung mit Alkalilauge aus salpetersaurer AgNO_3 -Lösung. Das so erhaltene, sorgfältig gewaschene Ag_2O wird im Exsikkator über KOH getrocknet.

Eingegangen am 14. Dezember 1991 [Z 5071]

- [1] Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 636.94(8)$, $b = 991.03(15)$, $c = 923.21(10)$ pm, $\beta = 91.391(12)$, $V = 5.828(9) \times 10^8$ pm³, $Z = 4$, Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\omega/2\theta$ -Scan mit $2\theta \leq 80^\circ$, empirische Absorptionskorrektur, 2496 unabhängige Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$, anisotrope Temperaturfaktoren, $R = 0.061$, $R_w = 0.054$, $w = 1/\sigma^2(F)$, SHEXL-76 (G.M. Sheldrick, University of Cambridge, 1976). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56192, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [2] EDAX PV 9800; Elektronenmikroskop Zeiss-DSM 940, Beschleunigungsspannung 25 kV, gefundenes Verhältnis Ag:Ge = 5.07:1.
- [3] M. Jansen, Habilitationsschrift, Universität Gießen, 1978; M. Jansen, *J. Less-Common Met.* **1980**, *76*, 285–292.
- [4] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136–1146. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1098–1110.
- [5] G. Argay, F. Naray-Szabo, *Acta Chim. Sci. Hung.* **1966**, *49*, 329–337.
- [6] W. Beesk, P. G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmüller, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 664–665.
- [7] E. Halvax, H. Voellenke, *Monatsh. Chem.* **1985**, *116*, 1367–1376; A. Wittmann, H. Voellenke, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **1969**, *128*, 66–71; G. S. Smith, P. B. Isaacs, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 842–846.
- [8] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.

Ringerweiterung eines 1,2-Diphosphaspiropentans – Bildung eines Diphosphamethylenyclobutans und eines 1,4-Diphosphanorbornadiens

Von Catherine Garot, Guita Etemad-Moghadam, Jean-Paul Declercq, Antoine Dubourg und Max Koenig*

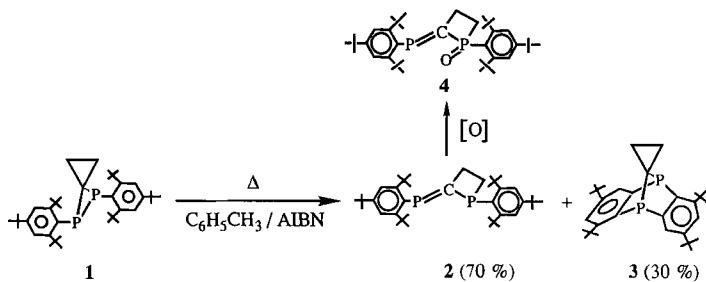
Untersuchungen an gespannten Kleinringverbindungen haben zu einem besseren Verständnis der chemischen Bindung, von intramolekularen Wechselwirkungen und von Reaktionsmechanismen beigetragen^[1, 2]. Synthese und Reaktivität von Oxa-^[3] und Azaspiropentanen^[4], heterocyclischen Analoga des hochgespannten Spiropentans^[5], sind beschrieben. Alle diese Spiropentane lagern leicht im Methylenyclobutan um^[6]. Wir berichten hier über die erste Umlagerung eines Diphosphaspiropentans, die nicht nur zu dem erwartete-

[*] Dr. M. Koenig, C. Garot, Dr. G. Etemad-Moghadam
Université Paul Sabatier, URA CNRS 454
F-31062 Toulouse Cedex (Frankreich)

Prof. Dr. J. P. Declercq
Université Louvain-la-Neuve (Belgien)
Dr. A. Dubourg
Université Montpellier (Frankreich)

ten Diphosphamethylenyclobutan, sondern auch zu einem 1,4-Diphosphanorbornadien führt.

Das Diphosphaspiropentan **1**^[7] ($\delta_{31\text{P}} = -116$) wurde 3 h in entgastem Toluol bei 100 °C erhitzt. Unter Ringexpansion entstanden dabei die Produkte **2** und **3** im Verhältnis 70:30 (Schema 1). Die Reaktion wird durch Azobisisobutyronitril



Schema 1. Thermolyse von **1**.

(AIBN) beschleunigt. Im Gegensatz zu **3**, das gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabil ist, wird **2** bei Luftkontakt teilweise zum Phosphanoxyd **4** oxidiert. Daß das $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphoratom bevorzugt oxidiert wird, ist wahrscheinlich eine Folge sterischer Effekte sowie der Tatsache, daß Phosphanoxyde ($\lambda^5\sigma^4$) stabiler sind als Phosphaalkenoide ($\lambda^5\sigma^3$)^[8]. Die Verbindungen **2**, **3** und **4** wurden durch ³¹P-, ¹³C- und ¹H-NMR-Spektroskopie, durch IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (Tabelle 1) sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert. Von dem neuartigen Heteropolycyclus **3**^[9] liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor (Abb. 1)^[10].

Die Verbindung **2** entsteht durch P-P- und C-C-Bindungsspaltung (über **5** und **6**, siehe Schema 2), während das 1,4-Diphosphanorbornadien **3** wahrscheinlich direkt aus dem Diradikal **5** entsteht (unter Abspaltung zweier *ortho*-*tert*-Butylgruppen an den Arylresten). Anionische^[11] und photochemische^[12] Ringöffnungen functionalisierter Diphosphirane verlaufen über Diphosphaallyl-Anionen bzw. Diphos-

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **2**–**4** [a].

2: ³¹ P-NMR: $\delta = 232$ (d, P=), 45 (d, P), $^2J_{\text{pp}} = 57$ Hz; ¹ H-NMR: $\delta = 1.18$ (s, 9 H, <i>p</i> -Bu), 1.30 (s, 9 H, <i>p</i> -Bu), 1.35, 1.37 (s, 18 H, <i>o</i> -Bu), 1.59 (s, 18 H, <i>o</i> -Bu), 2.32 (m, 4 H, CH ₂), 7.30 (m, 2 H, CH _{A,i}), 7.50 (m, 2 H, CH _{A,i}); ¹³ C-NMR: $\delta = 27.2$ (d, $^1J_{\text{CP}3} = 15$ Hz, CH ₂), 30.2 (s, CH ₂), 31.6, 31.8 (s, <i>p</i> -Me ₃ C), 32.2 (s, <i>o</i> -Me ₃ C), 32.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 7$ Hz, <i>o</i> -Me ₃ C), 33.9 (m, <i>o</i> -Me ₃ C), 34.5 (s, <i>p</i> -Me ₃ C), 35.08 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.3$ Hz, <i>o</i> -Me ₃ C), 39.3 (s, <i>o</i> -Me ₃ C), 39.4 (s, <i>o</i> -Me ₃ C), 119.7, 121.7 (s, CH _{A,i}), 122.4 (d, CH _{A,i}), 137.9 (dd, $^1J_{\text{CP}3} = 63.0$ Hz, $^3J_{\text{CP}2} = 10.7$ Hz, C _{ipso}), 139.25 (m, C _{ipso}), 148.0 (s, C _{p,A,i}), 149.3 (s, C _{p,A,i}), 150.4 (m, C _{p,A,i}), 153.3 (d, $J_{\text{CP}} = 4.4$ Hz, C _{A,i}), 195.5 (dd, $^1J_{\text{CP}2} = 71.0$ Hz, $^1J_{\text{CP}3} = 24.6$ Hz, P=C=P); MS (DCI/NH ₃): <i>m/z</i> 593 (M^+ , 100 %).
3: ³¹ P-NMR: $\delta = 29$; ¹ H-NMR: $\delta = 0.85$ (m, 4 H, CH ₂), 1.18 (s, 18 H, tBu), 1.70 (s, 18 H, <i>o</i> -Bu), 7.40 (q, 2 H, Ar), 8.12 (m, 2 H, Ar); ¹³ C-NMR: $\delta = 9.18$ (t, $^2J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, CH ₂), 29.34 (s, Spiro-C), 31.4 (s, Me ₃ C), 32.13 (t, $^4J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz, <i>o</i> -Me ₃ C), 34.65 (s, Me ₃ C), 37.20 (s, <i>o</i> -Me ₃ C), 121.75 (s, CH _{A,i}), 126.57 (pseudo-t, $^3J_{\text{CP}} = 17.6$ Hz, CH _{A,i}), 149.27 (pseudo-t, $J_{\text{CP}} = 17.0$ Hz, C _{ipso}), 150.12 (pseudo-t, C _{A,i}), 153.66 (pseudo-t, $^2J_{\text{CP}} = 8.6$ Hz, C _{ipso}), 155.50 (pseudo-t, $^2J_{\text{CP}} = 6$ Hz, C _{A,i}); MS (DCI/NH ₃): <i>m/z</i> 479 (M^+ , 100 %).
4: ³¹ P-NMR: $\delta = 270$ (d, P=), 40 (d, P), $^2J_{\text{pp}} = 76$ Hz; ¹ H-NMR: $\delta = 1.18$ (s, 9 H, <i>p</i> -Bu), 1.26 (s, 9 H, <i>p</i> -Bu), 1.34 (s, 18 H, <i>o</i> -Bu), 1.66 (s, 18 H, <i>o</i> -Bu), 2.39 (m, 4 H, CH ₂), 7.32 (m, 2 H, CH _{A,i}), 7.40 (m, 2 H, CH _{A,i}); ¹³ C-NMR: $\delta = 27.2$ (d, $^1J_{\text{CP}3} = 14.6$ Hz, CH ₂), 30.2 (s, CH ₂), 31.1 (s, <i>p</i> -Me ₃ C), 31.4 (s, <i>p</i> -Me ₃ C), 32.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 5.7$ Hz, <i>o</i> -Me ₃ C), 33.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 8.8$ Hz, <i>o</i> -Me ₃ C), 33.9 (s, <i>o</i> -Me ₃ C), 34.8 (s, <i>p</i> -Me ₃ C), 38.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, <i>o</i> -Me ₃ C), 40.9 (s, <i>p</i> -Me ₃ C), 40.94 (s, <i>o</i> -Me ₃ C), 121.6 (s, CH _{A,i}), 122.2 (s, CH _{A,i}), 123.1 (d, $^3J_{\text{CP}3} = 12.0$ Hz, CH _{A,i}), 150.1 (s, C _{p,A,i}), 152.3 (s, C _{p,A,i}), 153.4 (d, $^2J_{\text{CP}3} = 8.0$ Hz, C _{o,A,i}), 154.3 (s, C _{o,A,i}), 157.7 (s, C _{o,A,i}), 158.0 (s, C _{o,A,i}), 192.6 (dd, $^1J_{\text{CP}2} = 67.5$ Hz, $^1J_{\text{CP}3} = 61.0$ Hz, P=C=P); MS (DCI/NH ₃): <i>m/z</i> 609 (M^+ , 100 %).
[a] ¹ H-NMR (250 MHz, C ₆ D ₆ , 25 °C, TMS), ¹³ C-NMR (62.90 MHz, C ₆ D ₆ , 25 °C, TMS), ³¹ P-NMR (32.44 MHz, C ₆ D ₆ , 25 °C, 85% H ₃ PO ₄ (ext.)); Massenspektrometer: Ribermag R1010 für DCI (NH ₃).

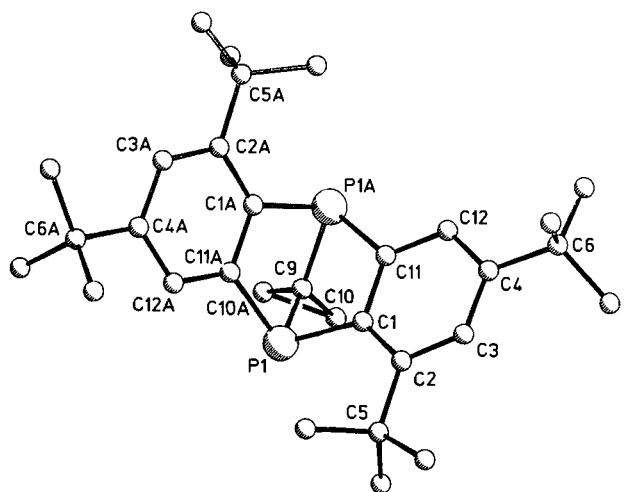
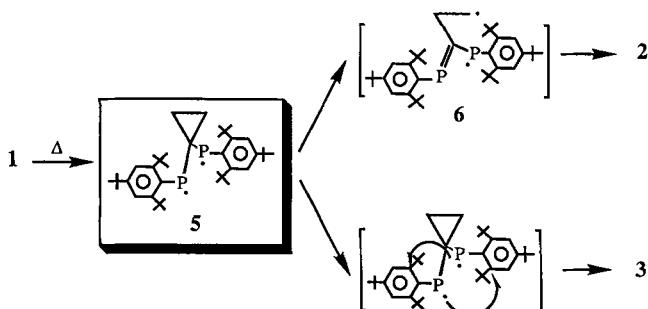


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P1-P1A 3.170, P1-C9 1.813(4), P1A-C9 1.823(4), P1-C1 1.860(3), P1-C11A 1.840(4), P1A-C1A 1.865(4), P1A-C11 1.841(3), C1A-C11A 1.413(4), C1-C11 1.408(4); P1-C9-P1A 104.7(2), C9-P1-C1 91.1(2), C1-P1-C11A = C1A-P1A-C11 96.1(2), C11A-P1-C9 90.4(2), C11-P1A-C9 89.8(1), C1A-P1A-C9 91.5(2), C10-C9-P1 122.6(3), C10A-C9-P1 122.0(4), C10-C9-P1A 121.1(4), C10-C9-C10A 59.8(4); Ebene 1: P1-P1A-C11-C1; Ebene 2: P1-P1A-C1A-C11A; Ebene 3: C9-C10A-C10; Ebene 4: C2-C1-C11-C12; Ebene 5: C2A-C1A-C11A-C12A; Ebene 6: C9-P1-P1A. Winkel zwischen den Ebenen: Ebene 1–Ebene 2 71.71, Ebene 1–Ebene 3 90.86, Ebene 4–Ebene 5 69.94, Ebene 3–Ebene 6 90.97, Ebene 4–Ebene 6 56.71, Ebene 5–Ebene 6 126.45, Ebene 1–Ebene 4 3.00, Ebene 2–Ebene 5 1.64.

phiranyl-Radikale. Bei der thermischen Ringöffnung konnten wir allerdings nie ein Zwischenprodukt beobachten, das Hinweise auf den exakten Mechanismus (radikalisch, diradikalisch oder konzertiert) gibt^[13, 14].



Schema 2. Mechanistischer Vorschlag zur Bildung von 2 und 3 aus 1.

Die Reaktion von 1 über 5 nach 3 wird durch die freie Rotation der Arylgruppen ($\Delta G^\ddagger = 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei 20°C für 1) und die größere PCP-Winkelspannung in 1 begünstigt. Eine ähnliche aromatische Substitution, bei der Phosphor-^[15] und Silyl-Radikale^[16] eine Rolle spielen, wurde bei der Thermolyse von Germaphosphenen und Disilacyclop propane beobachtet. Analoge Umlagerungen unter Beteiligung von Arylgruppen wurden von Niecke et al. beschrieben und mit der Abspaltung von Isobuten erklärt^[17].

Obwohl das ^{31}P -NMR-Spektrum von 3 ein Singulett ($\delta = 29$) aufweist, weichen die Bindungsabstände und -winkel um die Phosphoratome geringfügig voneinander ab (Abb. 1). Die Summe der Bindungswinkel am Phosphor ist mit 277° größer als die Summe der Winkel am P-Atom in einem 1-Phosphanorbornadien (269°)^[18].

Arbeitsvorschrift

Eine farblose Lösung von 1 (0.115 g, 0.194 mmol) in 2.0 mL entgastem Toluol wurde in Gegenwart von AIBN (0.320 g, 1.94 mmol) 5 h auf 100°C erhitzt, wobei sie gelb wurde. Der nach Abdestillation des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, filtriert und dünnenschichtchromatogra-

graphisch (vorbeschichtete Merck-Platten: Silicagel 60 F₂₅₄, Eluent: Hexan/Toluol, 90:10) getrennt. Umkristallisation aus Toluol bei Raumtemperatur ergab 50 mg (44%) 2 (gelbe, nadelförmige Kristalle), 23 mg (30%) 3 (schwachgelbliche Kristalle, $F_p = 232^\circ\text{C}$) sowie 31 mg (26%) 4.

Eingegangen am 9. November 1991 [Z 5012]

CAS-Registry-Nummern:

1, 140389-76-0; 2, 140389-77-1; 3, 140389-78-2; 4, 140389-79-3.

- [1] A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 867–884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 809–886.
- [2] K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 312–322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 312–322.
- [3] a) J. K. Crandall, D. R. Paulson, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3291–3294; b) J. R. Salaün, J. M. Conia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1579–1580.
- [4] a) J. K. Crandall, W. W. Conover, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 33–34; b) D. H. Aue, R. B. Lorens, G. S. Helwig, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4795–4798; c) J. K. Crandall, W. W. Conover, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 63–66.
- [5] R. Boese, D. Bläser, K. Gomann, U. H. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1501–1503.
- [6] T. Miyashi, Y. Takahashi, H. Ohaku, K. Yokogawa, S. I. Morishima, T. Mukai, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2411–2414.
- [7] a) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 85–92; b) L. Weber, E. Lücke, R. Boese, *Organometallics* **1988**, *7*, 978; c) M. Gouygou, C. Tachon, R. El-Quatib, O. Ramarajaona, G. Etemad-Moghadam, M. Koenig, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 177–178.
- [8] R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 259.
- [9] a) Y. Kobayashi, I. Kumadaki, H. Hamana, S. Fujino, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3057–3058; b) Y. Kobayashi, S. Fujino, I. Kumadaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2465–2466.
- [10] $C_{31}H_{44}P_2, M_r = 478.6 \text{ g mol}^{-1}$; Kristallgröße: $0.6 \times 0.5 \times 0.3 \text{ mm}$. Huber-Diffraktometer, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, Messung bei Raumtemperatur; Elementarzelle: $a = 10.544(2)$, $b = 12.516(2)$, $c = 13.207(3)$, $\alpha = 75.98(2)$, $\beta = 65.48(3)$, $\gamma = 75.66(2)^\circ$; $V = 1516.9(7) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.05 \text{ g cm}^{-3}$. $F(000) = 520$; triklin, Raumgruppe *P1*, keine Absorptionskorrektur; $\mu = 0.17 \text{ mm}^{-1}$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$); $2\theta_{\text{max.}} = 55^\circ$. 6978 unabhängige Reflexe, 4169 mit $I > 2.5\sigma(I)$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELX-86) gelöst und die C- und P-Atompositionen anisotrop mit der Methode der kleinsten Quadrate mit SHELX-76 verfeinert. Wasserstoffatome wurden in ihren theoretischen Positionen mit eingeschlossen. $R = 0.068$; $R_w = 0.076$ mit $w = 1/(r^2(F)) + 0.001839 F^2$; $S = 1.55$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56009, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] M. Gouygou, C. Tachon, M. Koenig, G. Etemad-Moghadam, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 315–317.
- [12] M. Gouygou, C. Tachon, M. Koenig, A. Dubourg, J. P. Declercq, J. Jaud, G. Etemad-Moghadam, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5665–5802.
- [13] M. Gouygou, J. Bellan, J. Escudé, C. Couret, A. Dubourg, J. P. Declercq, M. Koenig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 593–595.
- [14] G. Pfister-Guillouzo, M. König, unveröffentlicht.
- [15] M. Andrianarison, C. Couret, J. P. Declercq, A. Dubourg, J. Escudé, J. Satgé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 921–923.
- [16] M. Ishikawa, S. Matsuzawa, H. Sugisawa, F. Yano, S. Kamitori, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7706–7710.
- [17] E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, *Organometallics* **1991**, *10*, 10–11.
- [18] F. Mathey, F. Mercier, C. Charrier, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4595–4597.

Die erste Reaktion mit S_5N_6 ; Struktur eines Komplexes mit einem $S_2N_3^-$ -Liganden**

Von Paul F. Kelly, Alexandra M. Z. Slawin, David J. Williams und J. Derek Woollins*

Ungeachtet ihrer langen Geschichte^[11] birgt die Chemie von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen immer noch eine Vielzahl unerwarteter und zuweilen unerklärbarer Reaktio-

[*] Dr. J. D. Woollins, Dr. P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin, Dr. D. J. Williams Department of Chemistry Imperial College of Science, Technology and Medicine South Kensington, GB-London SW7 2AY (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council und der Wolfson Foundation gefördert.