

λ^5 -Di- und -Triazaphospholene – Synthese, Isomerisierung und Zerfall

Edgar Niecke^a, Jürgen Böske^a, Bernt Krebs^b
und Mechthild Dartmann^b

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld^a,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster^b,
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

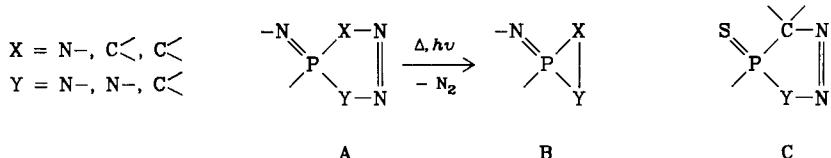
Eingegangen am 5. September 1984

Amino[(trimethylsilyl)methylen]thioxophosphoran **1** reagiert mit Diazoalkanen zu den Δ^1 -Diazaphospholenen **3**, **7**, **11** und **12**. Diese stabilisieren sich unter 1,3-Trimethylsilyl-Verschiebung zu den Δ^2 -Diazaphospholenen **4** und **8** bzw. zerfallen unter [1 + 4]-Cycloreversion zu Azin (**14** und **15**) und dem Aminothioxophosphan **13**. **13** konnte durch Reaktion mit Diazoalkan als Aminomethylenthioxophosphoran (**18** und **19**) abgefangen werden. Durch Entschwefelung von **18** bzw. **19** mittels Triphenylphosphoran ist das entsprechende Phosphan-System **20** bzw. **21** zugänglich. *tert*-Butylazid (**22**) reagiert mit **1** zum Triazaphospholen **23**, das thermisch unter Trimethylsilyl-Wanderung zu **24** isomerisiert und photochemisch unter N₂-Eliminierung das λ^5 -Phosphiridin **25** liefert, ein Verbindungssystem, das ebenfalls durch Umsetzung eines Aminoiminothioxophosphorans (**26**) mit Diazomethan zugänglich ist. Bei der thermischen Reaktion von **1** und Trimethylsilylazid (**30**) wird hingegen das λ^5 -Thiaphosphiran **31** erhalten. Verbindungen dieses Typs (**31**, **32**) sind auch durch Schwefelung der entsprechenden Iminomethylenphosphorane zugänglich. — Die Röntgenstrukturanalyse des durch partielle Hydrolyse von **4** erhaltenen Δ^2 -Diazaphospholens **5** wird angegeben, und die NMR-Daten sowie der Zerfall der Di- und Triazaphospholene werden diskutiert.

λ^5 -Di- and -Triazaphospholines – Synthesis, Isomerization, and Decomposition

The reaction of amino[(trimethylsilyl)methylene]thioxophosphorane **1** with diazoalkanes leads to Δ^1 -diazaphospholines **3**, **7**, **11**, and **12**. These sensitive compounds are stabilized by 1,3-migration of a trimethylsilyl group, where **3** and **7** end in the Δ^2 -diazaphospholines **4** and **8** and **11** and **12** decompose by [1 + 4]cycloreversion to give the azines **14** and **15** as well as aminothioxophosphane intermediate **13**. **13** could be trapped by reaction with diazoalkanes as aminomethylenthioxophosphoranes (**18** and **19**). The corresponding phosphane system **20** and **21** is available by reduction of **18** and **19**, respectively, with triphenylphosphane. *tert*-Butyl azide (**22**) and **1** form triazaphospholine **23**, which isomerizes thermally by silyl migration to give **24**. Photochemically induced elimination of N₂ leads to the λ^5 -azaphosphiridine **25**; this system is also accessible by reaction of aminoiminothioxophosphorane **26** with diazomethane. In contrast, thermal reaction of trimethylsilyl azide (**30**) and **1** results in a λ^5 -thiaphosphiran **31**. Compounds of this type (**31**, **32**) can also be synthesized by [1 + 2]cycloaddition of sulfur and the corresponding iminomethylenephosphorane. — The X-ray structure analysis of the Δ^2 -diazaphospholine **5** is described, NMR data and decomposition of di- and triazaphospholines are discussed.

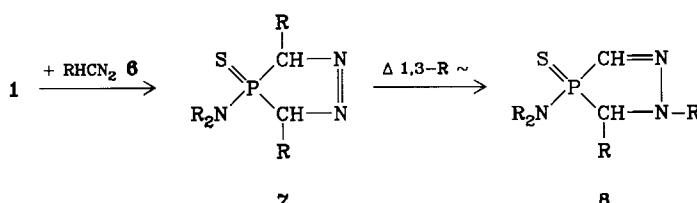
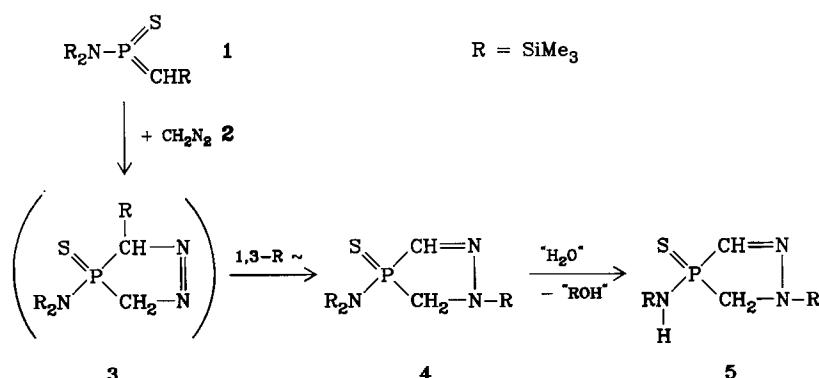
Die durch [2 + 3]-Cycloaddition aus Diimino- bzw. Iminomethylenphosphorane und Heteroallenen vom Azid- bzw. Diazoalkan-Typ hervorgehenden Phospholene (**A**) sind aufgrund ihres Energieinhalts geeignete Quellen für iminosubstituierte λ^5 -Phosphor-Dreiring-Heterocyclen (**B**)¹⁻⁴⁾. Mit der Erschließung eines kinetisch stabilen Methylenthioxophosphorans⁵⁾ interessierte uns die Frage nach dem Einfluß des Schwefelsubstituenten auf den Zerfall entsprechender Cycloaddukte (**C**).



Di- und Triazaphospholene: Isomerisierung und Zerfall

Überraschend ist der Verlauf der Reaktion zwischen dem [Bis(trimethylsilyl)-amino][(trimethylsilyl)methylen]thioxophosphoran (**1**) und Diazomethan (**2**) unter Bildung eines gegenüber einer N_2 -Eliminierung thermostabilen 1:1-Adduktes (**4**).

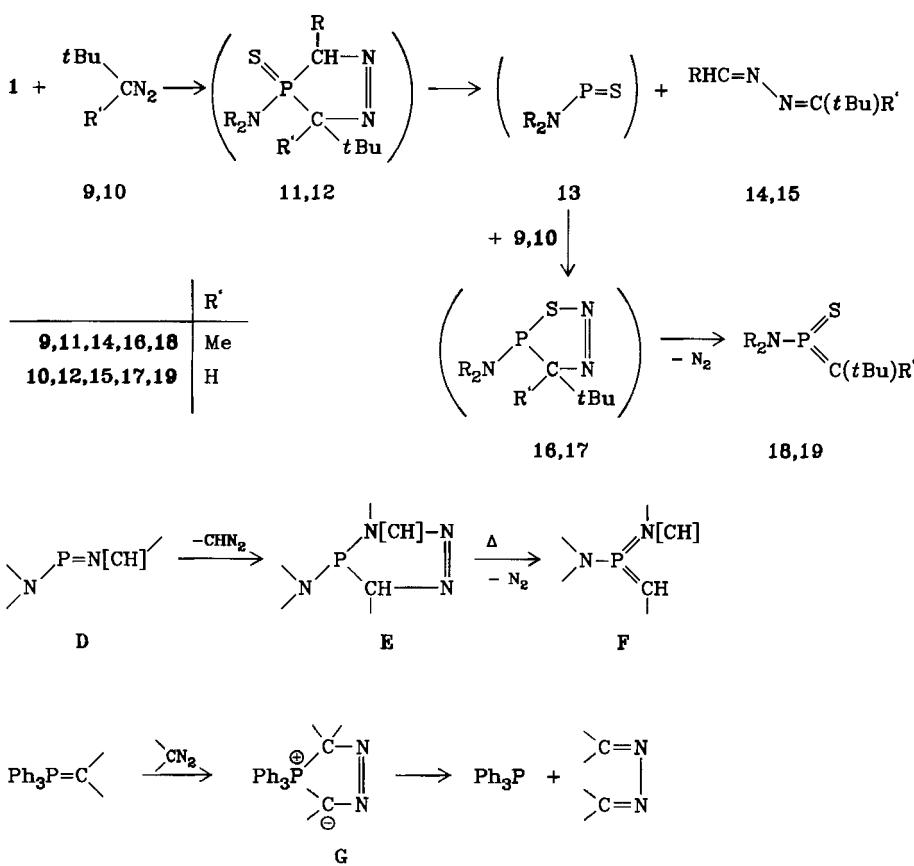
Durch vollständige Röntgenstrukturanalyse an dem durch partielle Hydrolyse aus **4** hervorgehenden Abbauprodukt **5** konnte zweifelsfrei die Konstitution von **4** als die eines zum 3-(Trimethylsilyl)- Δ^1 -diazaphospholen (**3**) isomeren 1-(Trimethylsilyl)- Δ^2 -diazaphospholens (**4**) belegt werden (siehe Abb. 1).



Den Beweis für die als Primärschritt der Reaktion postulierte [2 + 3]-Cycloaddition der ylidischen P-C-Bindung in 1 und dem Heteroallen lieferte dann die Umsetzung von 1 mit (Trimethylsilyl)diazomethan (6), bei der das entsprechende Δ^1 -Diazaphospholen (7) erhalten werden konnte.

Die durch die Einführung eines zweiten Trimethylsilyl-Restes am Methylenkohlenstoff reduzierte Elektronendichte in der Diazogruppierung von 7 äußert sich in einer erst oberhalb 50°C einsetzenden und zu 8 führenden 1,3-Trimethylsilyl-Verschiebung.

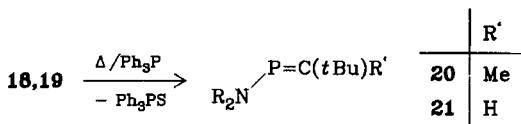
Erhöht man hingegen die Elektronendichte im Diazaphospholen 3 durch Verwendung von alkylierten Diazoalkanen (9, 10), so wird bei der Umsetzung mit 1 eine Stabilisierung der intermediär gebildeten Δ^1 -Diazaphospholene 11, 12 durch 1,3-Trimethylsilyl-Verschiebung nicht mehr beobachtet. Die Reaktion, bei der zum vollständigen Umsatz 2 mol Diazoalkan benötigt werden, wird vielmehr in Richtung einer [4 + 1]-Cycloreversion gelenkt, wobei die Azine 14, 15 sowie die am Methylenkohlenstoff substituierten Methylenthioxophosphorane 18, 19 als stabile Endprodukte entstehen.



Der für die Bildung des Methylenthioxophosphoran-Systems postulierte Reaktionsverlauf über eine [2 + 3]-Cycloaddition des intermediär gebildeten Aminothioxophosphans⁶⁾ 13 mit Diazoalkan (9, 10) zu den Δ^1 -Diazaphospholenen 16, 17 sowie deren Zerfall unter Bildung der Phosphor-Ylide mit $\sigma^3\lambda^5$ -Phosphor (18, 19) konnte im System Aminoiminophosphan bzw. -methylene phosphoran/Diazoalkan mit der Reaktionsfolge D – E – F bewiesen werden^{7,8)}.

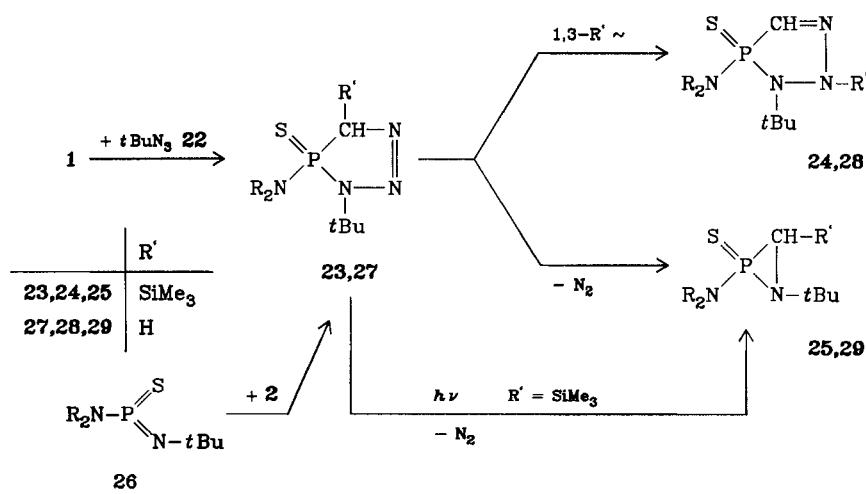
Die formale Übertragung eines Methylenfragments auf das Diazoalkan zum Azin selbst findet ihre Parallele im System Methylenphosphoran/Diazoalkan, wobei für das Intermediat (G) die Konstitution eines Betains postuliert wird⁹⁾.

Die auf diesem Wege gebildeten und durch Destillation bzw. Abziehen des Azins in reiner Form zugänglichen Methylenthioxophosphorane 18, 19 sind in Gegenwart von Triphenylphosphan eine geeignete Quelle für die neuartigen Methylenphosphane 20, 21.



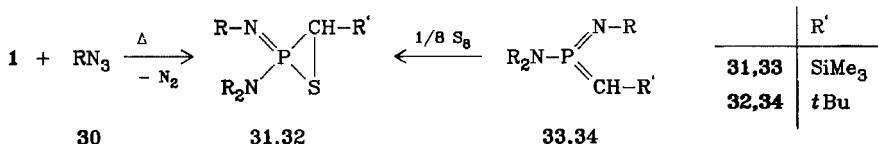
Im Gegensatz zum Diazaphopholen 11 ist das aus 1 und *tert*-Butylazid (22) hervorgehende isoelektronische Δ^1 -Triazaphopholen 23 ein bei Raumtemperatur isolierbarer Feststoff. Der erst oberhalb 40 °C in Lösung einsetzende Zerfall verläuft, wie durch NMR-Kontrolle gezeigt werden konnte, sowohl unter 1,3-Tri-methylsilyl-Verschiebung zum Δ^5 -Triazaphopholen 24 als auch unter N_2 -Eliminierung zum λ^5 -Azaphosphiridin 25 als Hauptprodukte der Reaktion (> 70%).

Eine einheitliche Reaktionsführung, die dann auch zur Isolierung des Heterocyclus 25 führte, konnte über eine photochemisch induzierte N_2 -Abspaltung aus dem [2 + 3]-Cycloaddukt 23 erreicht werden.



Zu dem gleichen Verbindungstyp gelangt man, wie bereits früher gezeigt werden konnte¹⁰⁾, durch Umsetzung des Aminoiminothioxophosphorans **26**^{10,11)} mit Diazomethan (**2**). Der formale Ersatz von Trimethylsilyl in **23** durch Wasserstoff führt hier zu einer signifikanten Destabilisierung des Δ^1 -Triazaphospholen-Systems **27**, die nunmehr auch keine 1,3-H-Verschiebung zu **28** mehr erlaubt, sondern ausschließlich die Reaktion in Richtung einer N₂-Eliminierung unter Bildung des Dreiring-Heterocyclus **29** lenkt.

Unter Bildung eines komplexen und nicht näher charakterisierten Reaktionsgemisches¹²⁾ verläuft die entsprechende Umsetzung von **1** mit (Trimethylsilyl)azid (**30**) bei Raumtemperatur. Durch Steigerung der Reaktionstemperatur auf 60°C konnte jedoch ein einheitlicher Reaktionsverlauf erreicht werden, der überraschend zur Bildung des Thiaphosphirans **31** führt. Möglicherweise entsteht **31** hierbei durch Schwefeladdition eines unter den gewählten Reaktionsbedingungen intermediär gebildeten Iminomethylenphosphorans. Jedenfalls legt die glatt verlaufende, zu den Thiaphosphiranen **31** und **32** führende Schwefelung der Iminomethylenphosphorane **33**¹³⁾ bzw. **34**³⁾ eine derartige Interpretation des Reaktionsablaufes nahe.



NMR-Spektroskopische und Kristallstruktur-analytische Untersuchungen

Die Phospholen-P-sulfide **4**, **5**, **7** und **23** zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum (Tab. 1) die für Thiophosphorylverbindungen des Typs R₃P=S (R = N-, C-) typischen Tieffeldverschiebungen¹⁴⁾, wobei die Position der Doppelbindung im Ring (Δ^1 versus Δ^2) keine signifikanten Änderungen in der Lage der Resonanzabsorption bewirkt. Eine Unterscheidung zwischen der Δ^1 - und der Δ^2 -Form ist jedoch zweifelsfrei aufgrund des ¹³C-NMR-Spektrums möglich, in dem sich die sp²-Hybridisierung eines endocyclischen Kohlenstoffatoms in einer Tieffeldabsorption um 135 ppm zu erkennen gibt. In Übereinstimmung hiermit steht auch die beim Übergang von einer P-CH- zu einer P-CH= -Einheit zu beobachtende Entschirmung der Protonen. Verbunden damit sind erheblich größere Kopplungskonstanten |²J_{HP}|, die dem größeren s-Anteil in den Bindungen Rechnung tragen. Das Auftreten von nur einem Satz von Signalen im ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektrum des bezüglich der Ringkohlenstoffatome symmetrisch substituierten Δ^1 -Diazaphospholens **7** belegt die *cis*-Stellung der beiden H-Atome (Trimethylsilyl-Reste), wie sie auch für das entsprechende λ^3 -Diazaphospholen (**E**) bewiesen werden konnte⁸⁾.

In den Aminomethylenphosphanen **20** und **21** bzw. ihren Schwefeloxidationsprodukten **18** und **19** äußert sich die sp²-Hybridisierung des Phosphors in der typischen Entschirmung des ³¹P-Kerns (Tab. 2). Die hierbei für beide Verbindungsklassen mit zunehmender Alkylsubstitution zu beobachtende Hochfeldverschiebung des ³¹P- bzw. Tieffeldverschiebung des ¹³C-NMR-Signals kann als Folge

Tab. 1. ^{31}P -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten der λ^5 -Phospholene **4**, **5**, **7** und **23**

R = SiMe ₃	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] (J_{CP} [Hz]) PC/PNC/PNCC	$\delta^1\text{H}$ [ppm] ($^2J_{\text{HP}}$ [Hz]) PNH/PNCCH PCH
4	74.0	57.5 (78.6) 133.3 (61.2)	3.59 (8.8) 7.17 (51.8)
5	69.7	52.6 (76.1) 134.2 (64.5)	3.48 (10.2) 2.27 (6.7) 7.04 (51.5)
7	62.3	86.6 (42.4)	4.40 (9.0)
23	58.4	75.1 (66.6) 59.7 (4.0) 29.6 (<0.5)	4.01 (7.1) 1.68 (<0.5)

Tab. 2. ^{31}P -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten der Methylenthioxophosphorane **1**, **18** und **19** sowie der Methylenphosphane **20** und **21**

R = SiMe ₃	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] (J_{CP} [Hz]) PC/PCC/PCCC	$\delta^1\text{H}$ [ppm] (J_{HP} [Hz]) PCH/PCCH
1	185.4	97.6 (92.2)	4.47 (19.5)
19	153.1	123.7 (143.1) 33.2 (2.3)/31.6 (14.4)	5.21 (2.9)
18	142.2	19.2 (4.8) 134.1 (146.1) 36.0 (10.3)/30.3 (12.7)	1.88 (32.5)
21	308.7	147.9 (70.3)	7.13 (18.2)
21	269.1	191.5 (59.5)	8.09 (20.8)
20	257.6	17.3 (11.3) 205.9 (70.6) 39.6 (22.7)/30.4 (17.6)	2.02 (12.0)

Tab. 3. ^{31}P -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^1H -NMR-Daten der λ^5 -Azaphosphiridine 25, 29 und der λ^5 -Thiaphosphiranen 31, 32

	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] (J_{CP} [Hz]) PC/PCC/PNC/PCCC/ PNCC	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm] ($^2J_{\text{SiP}}$ [Hz]) P—NSi/P=NSi/P—CSi	$\delta^1\text{H}$ [ppm] ($^2J_{\text{HP}}$ [Hz]) PCH
25		-6.8	54.6 (12.7)/29.2 (6.7) 38.0 (37.0)	9.90 (2.8) 2.20 (8.8)
29		-11.9		1.86 (12.2) 2.41 (11.9) 2.46 (11.8)
31		-43.6	19.9 (78.1)	9.51 (1.3) -9.72 (16.5) 2.72 (6.0)
32		-42.8	43.9 (95.0) 33.6 (5.6)/28.5 (8.4)	1.61 (10.7) 9.06 (1.4) -9.17 (15.8) 2.42 (1.8)

eines Polarisationseffektes interpretiert werden¹⁵⁾. Dieser führt zu einer Überkompensation des Elektronentransfers des Alkyldonors und bewirkt eine Erniedrigung der Netto-Elektronendichte am Kohlenstoff- bzw. Erhöhung am Phosphoratom¹⁾.

Das λ^5 -Thiaphosphiran-System 31, 32 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum (Tab. 3) die für Phosphor-Dreiring-Heterocyclen typischen Resonanzabsorptionen bei hohen Feldstärken. Ähnliche Werte der chemischen Verschiebung werden bei vergleichbarer Substitution am Phosphoratom für das λ^5 -Oxaphosphiran¹⁶⁾, Azaphosphiridin¹⁷⁾, Phosphiran¹⁾ und Diazaphosphiridin-System²⁾ beobachtet ($\delta^{31}\text{P}$: -40 bis -65). Beim Übergang vom Thiaphosphiran 31, 32 zum Azaphosphiridin-System 25, 29 erfährt der ^{31}P -Kern hingegen eine signifikante Entschirmung, die aus der geringeren π -Donorfähigkeit des Schwefels gegenüber einem Imin-Fragment resultiert. Verbunden damit ist eine Erhöhung des p-Charakters der Phosphor-Kohlenstoff-Bindung, die sich in einer deutlichen Abnahme von $|^1J_{\text{CP}|}$ äußert.

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur des Δ^2 -Diazaphospholens 5. Die Verbindung kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4_1$ mit $a = 10.157(5)$, $b = 10.157(5)$, $c = 14.971(8)$ pm, $V = 1544.5$, $d_r = 1.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und $Z = 4$. Tab. 4 zeigt die Bindungslängen und Valenzwinkel des Moleküls, in Tab. 5 sind die Lage- und Temperaturparameter der Atome zusammengefaßt.

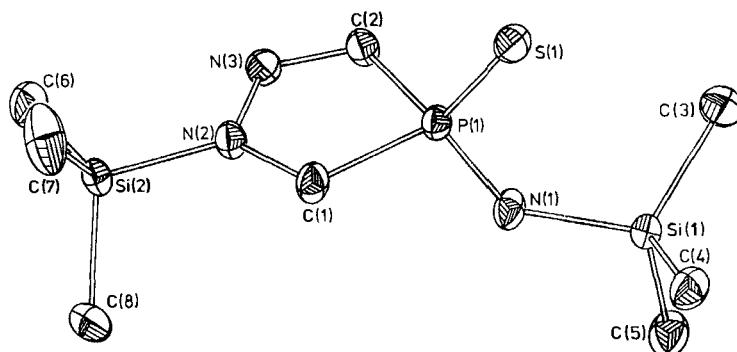


Abb. 1. Molekülstruktur von 5 (ohne H-Atome)

Tab. 4. Bindungslängen [\AA] und -winkel [Grad] für 5

P(1) - C(1)	1.843(3)	C(1) - P(1) - C(2)	88.8(1)
P(1) - C(2)	1.796(3)	C(1) - P(1) - S(1)	115.6(1)
P(1) - S(1)	1.952(1)	C(1) - P(1) - N(1)	110.5(1)
P(1) - N(1)	1.639(3)	C(2) - P(1) - S(1)	118.0(1)
C(1) - N(2)	1.457(4)	C(2) - P(1) - N(1)	109.4(1)
N(2) - N(3)	1.365(4)	S(1) - P(1) - N(1)	112.3(1)
N(3) - C(2)	1.295(4)	P(1) - C(1) - N(2)	106.1(2)
N(1) - Si(1)	1.760(3)	C(1) - N(2) - N(3)	115.5(2)
Si(1) - C(3)	1.872(4)	C(1) - N(2) - Si(2)	124.2(2)
Si(1) - C(4)	1.859(4)	N(3) - N(2) - Si(2)	120.2(2)
Si(1) - C(5)	1.869(4)	N(2) - N(3) - C(2)	115.1(3)
N(2) - Si(2)	1.761(3)	N(3) - C(2) - P(1)	114.4(2)
Si(2) - C(6)	1.855(4)	P(1) - N(1) - Si(1)	131.1(2)
Si(2) - C(7)	1.850(3)	N(1) - Si(1) - C(3)	111.1(2)
Si(2) - C(8)	1.849(4)	N(1) - Si(1) - C(4)	111.1(2)
		N(1) - Si(1) - C(5)	103.5(2)
		C(3) - Si(1) - C(4)	110.9(2)
		C(3) - Si(1) - C(5)	110.9(2)
		C(4) - Si(1) - C(5)	109.1(2)
		N(2) - Si(2) - C(6)	108.0(2)
		N(2) - Si(2) - C(7)	106.7(2)
		N(2) - Si(2) - C(8)	108.1(2)
		C(6) - Si(2) - C(7)	111.9(2)
		C(6) - Si(2) - C(8)	110.2(2)
		C(7) - Si(2) - C(8)	111.7(2)

Die Bindungslängen im Δ^2 -Diazaphospholen 5 entsprechen der Erwartung. So weist der Wert von 184 bzw. 180 pm für die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung diese als eine Einfachbindung aus, wobei der kürzere Abstand der sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms Rechnung trägt. Diese äußert sich ebenfalls in dem größeren Bindungswinkel von 114° gegenüber 106° am Methylenkohlenstoff C(1). Die Abstände von 130 bzw. 146 pm für die beiden Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen entsprechen einer formalen Doppel- bzw. Einfachbindung zwischen diesen Atomen, während der relativ kurze N–N-Abstand von 137 pm auf die sp^2 -Hybridisierung

beider Stickstoffatome (Winkelsumme am N(2) = 360°) zurückgeführt werden kann. Die Struktur von **5** entspricht somit der des Δ^2 -Pyrazolin-Systems¹⁸⁾, wobei die mit dem formalen Ersatz einer CH₂-Einheit durch das R₂NP(S)-Fragment verbundene Winkelreduktion auf 89° durch eine Winkelauflösung an den übrigen Ringatomen zur Aufrechterhaltung eines planaren Ringgerüsts kompensiert wird.

Tab. 5. Lageparameter der Atome und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von **5** mit Standardabweichungen^{a)}

	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
P(1)	0.39642(7)	0.68807(7)	-0.04500	1.22(3)	1.58(3)	1.54(3)	0.14(2)	-0.08(3)	0.09(3)
S(1)	0.23159(8)	0.68993(8)	0.02206(8)	1.57(3)	2.38(3)	2.06(3)	0.31(3)	0.34(3)	0.55(3)
S(1)	0.23745(8)	0.79004(8)	-0.26729(8)	1.44(3)	1.64(3)	1.57(3)	0.03(3)	-0.24(3)	0.16(3)
S(2)	0.79870(8)	0.68860(9)	0.05979(8)	1.09(3)	1.79(3)	1.91(4)	0.00(3)	-0.11(3)	-0.19(3)
N(1)	0.3793(3)	0.7478(3)	-0.1461(2)	1.21(1)	2.7(1)	1.6(1)	0.4(1)	0.1(1)	0.4(1)
N(2)	0.6397(2)	0.6633(2)	0.0161(2)	1.3(1)	1.6(1)	1.9(1)	0.1(1)	-0.2(1)	-0.2(1)
N(3)	0.6050(2)	0.5431(2)	-0.0174(2)	1.6(1)	1.5(1)	1.9(1)	0.1(1)	0.0(1)	-0.1(1)
C(1)	0.5384(3)	0.7646(3)	0.0113(2)	1.7(1)	1.5(1)	2.6(1)	0.4(1)	-0.5(1)	-0.2(1)
C(2)	0.4871(3)	0.5364(3)	-0.0501(2)	1.4(1)	1.6(1)	2.1(1)	0.0(1)	-0.1(1)	-0.2(1)
C(3)	0.1178(4)	0.6500(3)	-0.2108(3)	3.0(2)	2.1(1)	3.2(2)	-0.6(1)	-0.7(1)	0.2(1)
C(4)	0.1588(3)	0.9407(3)	-0.1613(3)	2.3(1)	2.0(1)	2.8(2)	0.5(1)	-0.3(1)	0.2(1)
C(5)	0.3028(4)	0.8266(4)	-0.3213(3)	2.4(1)	3.2(2)	1.9(1)	0.1(1)	-0.2(1)	0.3(1)
C(6)	0.7818(4)	0.7316(5)	0.1796(3)	2.7(2)	6.7(3)	2.2(2)	-0.1(2)	-0.5(1)	-1.8(2)
C(7)	0.8903(3)	0.5329(3)	0.0438(3)	2.0(1)	2.1(1)	4.4(2)	0.5(1)	-0.6(1)	0.0(1)
C(8)	0.8755(3)	0.8262(4)	-0.0021(3)	2.1(1)	2.3(1)	4.7(2)	-0.6(1)	-0.4(1)	0.8(1)

^{a)} Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $\exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet. — IR-Spektren: Bei Flüssigkeiten kapillar, Festkörper als Nujol- bzw. KBr-F-Verreibung zwischen KBr-Platten, Perkin-Elmer-Gitterspektrometer, Modell 598. — Massenspektren: Varian MAT 311 A, 70 eV Direkteinlaß. — ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80, 5proz. in CDCl₃, int. Standard TMS. — ¹³C-NMR-Spektren: Varian FT 80 A, sofern nicht anders angegeben, in CDCl₃ bzw. C₆D₆, int. Standard TMS. — ²⁹Si-NMR-Spektren: Varian FT 80 A, in C₆D₆, int. Standard TMS. — ³¹P-NMR-Spektren: Varian FT 80 A, sofern nicht anders angegeben, in CDCl₃ bzw. CH₂Cl₂, ext. Standard 85proz. H₃PO₄. — Bei allen NMR-Daten bedeutet positives Vorzeichen Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer Elementaranalysegerät, Modell 240.

Die Photolyse wurden im geschlossenen NMR-Röhrchen durch Bestrahlung von außen mit einer UV-Lampe TQ 150 (150 W) durchgeführt.

Darstellung der Ausgangsverbindungen

[Bis(trimethylsilyl)amino]/[trimethylsilylmethylen]thioxophosphoran (**1**) wurde durch Oxidation des entsprechenden Methylenphosphans mit Schwefel⁵⁾, Diazomethan (**2**) nach Werner¹⁹⁾, (Trimethylsilyl)diazomethan (**6**) nach Schöllkopf und Scholz²⁰⁾, 1-Diazo-2,2-dimethylpropan (**10**) nach Kaufman et al.²¹⁾, (Trimethylsilyl)azid (**30**) nach Birkofe et al.²²⁾ und tert-Butylazid (**22**) nach Miller²³⁾ dargestellt. 2-Diazo-3,3-dimethylbutan (**9**) wurde durch Vakuumpyrolyse des entsprechenden lithiierten p-Tolylsulfonylhydrazons gewonnen²⁴⁾.

4-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4,5-dihydro-1-(trimethylsilyl)-1H-1,2,4-diazaphosphol-4-sulfid (4) und 4,5-Dihydro-1-(trimethylsilyl)-4-[(trimethylsilyl)amino]-1H-1,2,4-diazaphosphol-4-sulfid (5): Zu einer Lösung von 6.2 g (20 mmol) **1** in 10 ml Benzol wird bei 0°C unter Rühren ein Überschuß einer gesättigten etherischen Lösung von Diazomethan (**2**) getropft. Es wird noch 1 h bei 0°C sowie 2 h bei Raumtemp. nachgerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, wobei **4** neben geringen Mengen (<5%) an **5** erhalten wird. Versuche, **4** durch Kristallisation aus CHCl₃ abzutrennen, blieben ohne Erfolg. **4** läßt sich jedoch nach längerem Stehenlassen durch Luftfeuchtigkeit in **5** überführen, das durch Kristallisation aus wenig CHCl₃ bei -30°C in reiner Form zugänglich ist. Ausb. an **5** 2.3 g (41%), Schmp. 108(2)°C. — MS: *m/e* = 279 M⁺ (69%); 264 M⁺ — Me (14); 246 M⁺ — SH (74); 207 M⁺ — SiMe₃ + H (47); 73 SiMe₃ (100) und weitere Bruchstücke. — IR: 3140 s, 2920 sch, 2830 sst, 2725 s, 1460 sst, 1375 sst, 1365 st, 1295 s, 1250 m, 1215 s, 965 sch, 945 s, 845 m, 775 s, 755 s, 725 m, 625 cm⁻¹ s. — ¹H-NMR: NSiMe₃ δ = 0.15 (s); PNSiMe₃ 0.23 (s); NH 2.30; CH₂ 3.48 (d), ²J_{HP} = 10.3 Hz; =CH 7.04 (d), ²J_{HP} = 51.5 Hz. — ¹³C-NMR: NSiC₃ δ = -1.5; PNSiC₃ 1.1 (d), ³J_{CP} = 2.0 Hz; CH₂ 52.6 (d), ¹J_{CP} = 76.1 Hz; =CH 134.2 (d), ¹J_{CP} = 64.5 Hz.

C₈H₂₂N₃PSSi₂ (279.5) Ber. C 34.38 H 7.93 N 15.03 Gef. C 33.93 H 7.77 N 15.16

4-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4,5-dihydro-3,5-bis(trimethylsilyl)-3H-1,2,4-diazaphosphol-4-sulfid (7): Zu 2.3 g (7.5 mmol) **1** in 5 ml Toluol werden bei 0°C unter Röhren 15 ml einer ca. 10proz. Lösung von (Trimethylsilyl)diazomethan (**6**) in Hexan getropft. Zur Beendigung der Reaktion läßt man noch 12 h bei 5°C stehen. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel wird das Produkt einmal aus wenig Pentan umkristallisiert, Ausb. 1.7 g (53%), Schmp. 29(2)°C. — MS: Aufgrund der Empfindlichkeit der Substanz konnte kein reproduzierbares Massenspektrum erhalten werden. — IR: 2955 st, 2900 m, 1485 s, 1410 m, 1250 st, 1165 s, 1125 m, 1060 m, 990 m, 940 st, 890 sch, 845 sst, 770 m, 695 m, 655 s, 625 m, 575 s, 530 s, 505 s, 465 s, 400 cm⁻¹ m. — ¹H-NMR: CSiMe₃ δ = 0.25 (s); N(SiMe₃)₂ 0.32 (s); CH 4.40 (d), ²J_{HP} = 9.0 Hz. — ¹³C-NMR: CSiC₃ δ = -0.6 (d), ³J_{CP} = 1.4 Hz; N(SiC₃)₂ 5.7 (d), ³J_{CP} = 2.3 Hz; CH 86.6 (d), ¹J_{CP} = 42.4 Hz. — ²⁹Si-NMR: CSi δ = 4.9 (d), ²J_{SiP} = 4.2 Hz; NSi₂ 7.5 (d), ²J_{SiP} = 2.1 Hz.

C₁₄H₃₈N₃PSSi₄ (423.9) Ber. C 39.67 H 9.04 N 9.91 Gef. C 39.39 H 8.78 N 10.17

4-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4,5-dihydro-1,5-bis(trimethylsilyl)-1H-1,2,4-diazaphosphol-4-sulfid (8): Das zu **7** isomere **8** bildet sich durch thermische Isomerisierung von **7**. Eine 20proz. Lösung von **7** in Toluol wird 2 h auf 80°C erwärmt, wobei eine Anreicherung von 90% relativ zur Ausgangsverbindung erzielt wird. Die Abtrennung von nicht näher charakterisierten Nebenprodukten gelingt nicht. Das ³¹P-NMR-Signal (dd, δ = 70.2) von **8** zeigt jedoch die signifikanten, zu **5** analogen PH-Kopplungskonstanten ²J_{PH} = 51.5 Hz und ²J_{PH} = 14.7 Hz.

[Bis(trimethylsilyl)amino](2,2-dimethylpropyliden)thioxophosphoran (19): 15.5 g (61 mmol) des *p*-Tolylsulfonylhydrazons von Pivalaldehyd werden bei 0°C in THF mit überschüssigem *n*-Butyllithium in Hexan zum entsprechenden Lithiumsalz umgesetzt. Während der Pyrolyse des trockenen Salzes kondensiert das orange-rote 1-Diazo-2,2-dimethylpropan in einer Kühlfalle, in der zuvor 12.1 g (39 mmol) **1** vorgelegt wurden. Das Gemisch wird unter kräftigem Rühren langsam erwärmt, wobei sich die Reaktionslösung bei starker N₂-Entwicklung entfärbt. Die Lösungsmittel werden weitgehend abgezogen und der verbleibende Rückstand, der neben **19** noch das Azin **15** enthält, wird an einer 10-cm-Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Auf diese Weise erhält man 3.8 g (33%) **19** als gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 71–74°C/0.1 Torr. — MS: 296 M⁺ + H₂O — Me (27%); 293 M⁺ (10); 278 M⁺ — Me (29); 191 [(Me₃Si)₂N — P]⁺ (54); 73 SiMe₃ (100) und weitere Bruchstücke. —

IR: 2950 st, 2900 m, 2860 m, 1455 s, 1405 s, 1360 m, 1310 s, 1255 sst, 1065 m, 1030 m, 965 sst, 885 sch, 860 sst, br, 760 m, 750 m, 690 m, 625 m, 530 s, 460 cm^{-1} s. — $^1\text{H-NMR}$: N(SiMe₃)₂ δ = 0.26 (s); CMe₃ 1.32 (d), $^4J_{\text{HP}}$ = 2.9 Hz; =CH 5.21 (d), $^2J_{\text{HP}}$ = 2.9 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: N(SiC₃)₂ δ = 2.3 (d), $^3J_{\text{CP}}$ = 1.6 Hz; CC₃ 31.6 (d), $^3J_{\text{CP}}$ = 14.4 Hz; —C \leq 33.2 (d), $^2J_{\text{CP}}$ = 2.3 Hz; =C \backslash 123.7 (d), $^1J_{\text{CP}}$ = 143.1 Hz.

C₁₁H₂₈NPSSi₂(293.6) Ber. C 45.01 H 9.61 N 4.77 Gef. C 44.01 H 8.86 N 4.76

[Bis(trimethylsilyl)amino]-(1,2,2-trimethylpropyliden)thioxophosphoran (**18**): Entsprechend der obigen Vorschrift werden 21.5 g (80 mmol) des *p*-Tolylsulfonylhydrazons von Pinacolon und 12.2 g (39.4 mmol) **1** eingesetzt. Aufgrund der im Vergleich zu **19** geringeren Flüchtigkeit und höheren Thermolabilität von **18** wird — nach dem Abtrennen der Lösungsmittel — das Azin **14**²⁵⁾ durch längeres (15 h) Erwärmen der Probe auf 50°C i. Vak. (0.1 Torr) abgezogen. Der so erhaltene Rückstand enthält analysenreines **18**, Ausb. 11.5 g (95%). — MS: *m/e* = 307 M⁺ (10%); 292 M⁺ — Me (5); 191 [(Me₃Si)₂N—P]⁺ (85); 73 SiMe₃ (100) und weitere Bruchstücke. — IR: 2950 st, 2900 m, 2865 sch, 1475 sch, 1450 s, br, 1405 s, 1360 m, 1255 sst, 1100 s, br, 1045 s, br, 990 sch, 960 sst, 940 st, 850 sst, br, 780 m, 765 m, 710 st, 690 m, 655 s, 625 s, 585 s, 505 s, 425 cm^{-1} s. — $^1\text{H-NMR}$: N(SiMe₃)₂ δ = 0.31 (s); CMe₃ 1.29 (d), $^4J_{\text{HP}}$ = 0.7 Hz; =CMe 1.88 (d), $^3J_{\text{HP}}$ = 32.5 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: N(SiC₃)₂ δ = 2.3 (d), $^3J_{\text{CP}}$ = 2.3 Hz; =CCH₃ 19.2 (d), $^2J_{\text{CP}}$ = 4.8 Hz; CC₃ 30.3 (d), $^3J_{\text{CP}}$ = 12.7 Hz; —C \leq 36.0 (d), $^2J_{\text{CP}}$ = 10.3 Hz; =C \backslash 134.1 (d), $^1J_{\text{CP}}$ = 146.1 Hz.

C₁₂H₃₀NPSSi₂(307.6) Ber. C 46.8 H 9.83 N 4.55 Gef. C 45.9 H 9.53 N 4.81

[Bis(trimethylsilyl)amino]-(1,2,2-trimethylpropyliden)phosphan (**20**): 3.6 g (11.7 mmol) **18** und 3.0 g Triphenylphosphan werden unter Erhitzen auf 80–90°C einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei **20** als klare, farblose Flüssigkeit abdestilliert, Sdp. 53°C/0.1 Torr. Ausb. 1.4 g (43%). — $^1\text{H-NMR}$: N(SiMe₃)₂ δ = 0.20 (d), $^4J_{\text{HP}}$ = 0.6 Hz; CMe₃ 1.19 (d), $^4J_{\text{HP}}$ = 2.6 Hz; =CCH₃ 2.02 (d), $^3J_{\text{HP}}$ = 12.0 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: N(SiC₃)₂ δ = 3.0 (d), $^3J_{\text{CP}}$ = 3.7 Hz; =CCH₃ 17.3 (d), $^2J_{\text{CP}}$ = 11.3 Hz; CC₃ 30.4 (d), $^3J_{\text{CP}}$ = 17.6 Hz; —C \leq 39.6 (d), $^2J_{\text{CP}}$ = 22.7 Hz; =C \backslash 205.9 (d), $^1J_{\text{CP}}$ = 70.6 Hz.

C₁₂H₃₀NPSi₂(275.5) Ber. C 52.32 H 10.98 N 5.08 Gef. C 52.09 H 10.65 N 4.97

[Bis(trimethylsilyl)amino]-(2,2-dimethylpropyliden)phosphan (**21**): Beim Versuch, in entsprechender Weise aus **19** und Triphenylphosphan das Phosphan **21** zu gewinnen, erhält man dieses nur mit größeren Anteilen an **19** (<30%) verunreinigt; eine destillative Abtrennung von **21** gelingt nicht. — $^1\text{H-NMR}$: N(SiMe₃)₂ δ = 0.24 (d), $^4J_{\text{HP}}$ = 0.7 Hz; CMe₃ 1.15 (d), $^4J_{\text{HP}}$ = 2.3 Hz; =CH 8.09 (d), $^2J_{\text{HP}}$ = 20.8 Hz.

4-[Bis(trimethylsilyl)amino]-3-tert-butyl-4,5-dihydro-5-(trimethylsilyl)-3H-1,2,3,4-triazaphosphol-4-sulfid (**23**): 5.0 g (16.1 mrnol) **1**, gelöst in 10 ml Toluol, und 2.0 g *tert*-Butylazid (**22**), gelöst in 10 ml Toluol, werden bei 0°C unter Rühren vereinigt und 48 h bei 5°C gehalten. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels löst man den entstandenen Kristallbrei in wenig Pentan und kristallisiert zweimal um. Man erhält 3.5 g (53%) **23** in Form hellgelber Kristalle, Schmp. 73(2)°C. — MS: Aufgrund der Empfindlichkeit der Substanz konnte kein reproduzierbares Massenspektrum erhalten werden. — $^1\text{H-NMR}$: CSiMe₃ δ = 0.45 (s); CMe₃ 1.68 (s); CH 4.01 (d), $^2J_{\text{HP}}$ = 7.1 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: CSiC₃ δ = −1.0 (d), $^3J_{\text{CP}}$ = 2.0 Hz; NSiC₃ (a) 4.2, (b) 6.8 (s/s); NCC₃ 29.6 (s); —NC \leq 59.7 (d), $^2J_{\text{CP}}$ = 4.0 Hz; CH 75.1 (d), $^1J_{\text{CP}}$ = 66.6 Hz. — $^{29}\text{Si-NMR}$: NSi₂ δ = 7.3 (s); CHSi 5.1 (d), $^2J_{\text{SiP}}$ = 3.2 Hz.

C₁₄H₃₇N₄PSSi₃ (408.8) Ber. C 41.14 H 9.12 N 13.71 Gef. C 41.13 H 9.05 N 13.52

Thermolyse von 23: Eine 20proz. Lösung von **23** in Toluol wird 2 h auf 50°C erwärmt. Die $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopische Kontrolle zeigt einen uneinheitlichen Zerfall von **23** an,

wobei neben fünf nicht näher charakterisierten Verbindungen die Hauptprodukte **24** und **25** entstehen. Die Isolierung dieser Verbindungen gelingt nicht.

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1-tert-butyl-3-(trimethylsilyl)azaphosphiridin-2-sulfid (25): 300 mg (0.73 mmol) **23** werden in 3 ml Pentan gelöst und im NMR-Röhrchen bei -30°C mit einer Hg-Tauchlampe extern bestrahlt. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt die ausschließliche Bildung von **25** an, wobei nach etwa 5 h **23** quantitativ zerfallen ist. Nach Abzug des Lösungsmittels i. Vak. bleibt **25** als gelbliche, hochviskose Flüssigkeit zurück, Ausb. ca. 150 mg (53%). Aufgrund der geringen Ausbeute wurde **25** bislang nur NMR-spektroskopisch charakterisiert. — $^1\text{H-NMR}$: CSiMe_3 $\delta = 0.20$ (d), $^4J_{\text{HP}} = 0.9$ Hz; $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 0.28 (s); NCMe_3 1.09 (d), $^4J_{\text{HP}} = 1.0$ Hz; $\text{CH}(\text{Ring})$ 1.86 (d), $^2J_{\text{HP}} = 12.2$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: CHSiC_3 $\delta = -0.6$ (d), $^3J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz; $\text{N}(\text{SiC}_3)_2$ 4.2 (d), $^3J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz; $-\text{NCC}_3$ 29.2 (d), $^3J_{\text{CP}} = 6.7$ Hz; $\text{CH}(\text{Ring})$ 38.0 (d), $^1J_{\text{CP}} = 37.0$ Hz; $-\text{NC}\backslash$ 54.6 (d), $^2J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz. — $^{29}\text{Si-NMR}$: CHSi $\delta = 2.2$ (d), $^2J_{\text{SiP}} = 8.8$ Hz; NSi_2 9.9 (d), $^2J_{\text{SiP}} = 2.8$ Hz.

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1-tert-butylazaphosphiridin-2-sulfid (29)¹⁰: Zu 100 ml einer mehrfach getrockneten, gesättigten etherischen Lösung von Diazomethan (**2**) werden bei 0°C unter Rühren 5.9 g (20 mmol) **26** in 20 ml Ether langsam zugetropft. Nach Ende der N_2 -Abspaltung wird noch 4 h bei Raumtemp. gerührt, der Ether sowie überschüssiges Diazomethan abgezogen und der Rückstand fraktionierend destilliert. Ausb. 4.6 g (75%) einer gelblichen, viskosen Flüssigkeit (**29**). Sdp. $95^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr. — MS: $m/e = 308 \text{ M}^+$ (23%); 293 $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (44); 263 (28); 251 $\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ (5); 238 (19); 223 $\text{S}=\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$ (30); 208 $\text{S}=\text{PN}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2)$ (100); 191 $\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$ (14) und weitere Bruchstücke. — IR: 3010 s, 2955 st, 2900 m, 1470 s, 1458 s, 1398 s, 1372 m, 1360 m, 1262 sch, 1250 sst, 1216 st, 1205 sch, 1115 m, 1032 m, 1014 st, 953 sst, 866 sst, 845 sst, 756 m, 680 m, 630 s, 583 cm^{-1} m. — $^1\text{H-NMR}$: $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ $\delta = 0.37$ (s); $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ 1.29 (d), $^4J_{\text{HP}} = 1.1$ Hz; CH_2 2.41 (d), $^2J_{\text{HP}} = 11.9$ Hz und 2.46 (d), $^2J_{\text{HP}} = 11.8$ Hz.

$\text{C}_{11}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{PSSi}_2$ (308.3) Ber. C 42.85 H 9.41 N 9.08 P 10.05 S 10.40
Gef. C 43.30 H 9.73 N 8.98 P 9.73 S 10.13

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-N,3-bis(trimethylsilyl)thiaphosphiran-2-imid (31): Zu einer Lösung von 6.0 g (19.4 mmol) **1** in 10 ml Toluol tropft man unter Rühren und Erwärmen auf 60°C eine Lösung von 2.5 g (Trimethylsilyl)azid (**30**) in 10 ml Toluol. Anschließend steigt man die Temperatur auf 90°C und röhrt noch weitere 6 h, wobei die Reaktion unter N_2 -Entwicklung sichtbar einsetzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man durch Kurzweg-Vakuumdestillation **31** als hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. $105^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, Ausb. 4.7 g (61%). — MS: Aufgrund der Empfindlichkeit der Substanz konnte kein reproduzierbares Massenspektrum erhalten werden. — IR: 2950 sst, 2900 m, 1440 sch, 1325 st, br, 1250 sst, 1110 m, 990 st, 955 st, 895 sch, 840 sst, br, 765 m, 755 sch, 695 m, 685 sch, 655 s, 640 s, 625 s, 605 s, 545 s, 510 cm^{-1} m. — $^1\text{H-NMR}$: $=\text{NSiMe}_3$ $\delta = 0.0$ (s); CSiMe_3 0.17 (s); $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ 0.31 (s); CH 1.60 (d), $^2J_{\text{HP}} = 10.7$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: CHSiC_3 $\delta = 1.36$ (d), $^3J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz; $=\text{NSiC}_3$ 3.44 (d), $^3J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz; $\text{N}(\text{SiC}_3)_2$ 3.39 (d), $^3J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz; CHSi 19.95 (d), $^1J_{\text{CP}} = 78.1$ Hz. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $=\text{NSi}$ $\delta = -9.72$ (d), $^2J_{\text{SiP}} = 16.5$ Hz; CHSi 2.72 (d), $^2J_{\text{SiP}} = 6.0$ Hz; NSi_2 9.51 (d), $^2J_{\text{SiP}} = 1.3$ Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{PSSi}_4$ (396.8) Ber. C 39.35 H 9.40 N 7.06 Gef. C 37.41 H 8.62 N 6.68

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-3-tert-butyl-N-(trimethylsilyl)thiaphosphiran-2-imid (32): 7.0 g (20 mmol) **34** und 0.7 g (22 mmol) Schwefel werden in 20 ml Benzol 3 h unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen und i. Vak. destilliert. Man erhält 5.9 g (77%) einer gelblichen Flüssigkeit (**32**), Sdp. $104 - 107^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr. — MS: Aufgrund der Empfindlichkeit der Substanz konnte kein reproduzierbares Massenspektrum erhalten werden. — $^1\text{H-NMR}$:

= NSiMe₃ δ = 0.01 (d), ⁴J_{HP} = 0.7 Hz; N(SiMe₃)₂ 0.33 (s); CMe₃ 1.13 (d), ⁴J_{HP} = 1.4 Hz; CH 2.42 (d), ²J_{HP} = 1.8 Hz. – ¹³C-NMR: = NSiC₃ δ = 2.90 (d), ³J_{CP} = 5.0 Hz; N(SiC₃)₂ 3.45 (d), ³J_{CP} = 3.0 Hz; CC₃ 28.5 (d), ³J_{CP} = 8.4 Hz; – C₃ 33.6 (d), ²J_{CP} = 5.6 Hz; C(Ring) 43.9 (d), ¹J_{CP} = 95.0 Hz. – ²⁹Si-NMR: = NSi δ = –9.17 (d), ²J_{SiP} = 15.8 Hz; NSi₂ 9.06 (d), ²J_{SiP} = 1.4 Hz.

C₁₄H₃₇N₂PSSi₃ (380.7) Ber. C 44.17 H 9.80 N 7.36 Gef. C 42.73 H 8.78 N 7.12

Analog erhält man aus 7.3 g (20 mmol) 33 und 0.7 g Schwefel das bereits bekannte λ^5 -Thiaphosphiran 31, Ausb. 5.7 g (72%).

Röntgenstrukturanalyse von 5

Die Gitterkonstanten wurden bei –133°C durch Kleinste-Quadrat-Verfeinerung der Diffraktometerkoordinaten von 15 Reflexen ermittelt.

Zur Strukturanalyse wurden an einem Kristall der Größe 0.24 × 0.20 × 0.16 mm³, der unter Inertgas in einem Markrörchen eingeschmolzen war, auf einem Syntex-P2₂-Vierkreis-Röntgendiffraktometer bei –133°C die Intensitäten von 1759 Reflexen mit einer scan-Breite von 2° + K_a-Aufspaltung und einer intensitätsabhängigen Meßgeschwindigkeit von 4–30 grad · min^{–1} gemessen (Mo-K_a-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, Θ–2Θ-Methode, ein Referenzreflex nach je 50 Meßwerten, Meßzeitverhältnis Reflex/Untergrund 1.0). Es wurde ein vollständiger Satz unabhängiger Reflexe im Bereich bis $(\sin \Theta)/\lambda = 0.64 \text{ \AA}^{-1}$ erfaßt. Alle Reflexe mit $I \leq 1.96\sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet behandelt (73 Meßwerte); ihnen wurde für die Verfeinerung das Gewicht w = 0 zugeordnet. Absorptionskorrekturen ($\mu = 2.0 \text{ cm}^{-1}$) und Extinktionskorrekturen waren nicht notwendig.

Die azentrische Raumgruppe P4₁ ergab sich aus den systematischen Auslöschen und der statistischen Verteilung der normalisierten Strukturfaktoren. Die Struktur wurde nach Direkten Methoden (Programmsystem MULTAN) bestimmt. In der Kleinste-Quadrat-Verfeinerung mit voller Matrix (135 Variable) wurde der Ausdruck $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimiert. Verwendetes Gewichtsschema: $1/w = [\sigma(F_o)]^2 + (0.01 |F_o|)^2$ mit $\sigma(F_o) = \sigma(I)/(2 \cdot |F_o| \cdot Lp)$ mit I = Netto-Intensität, Lp = Lorentz- und Polarisationsfaktor. Die Koordinaten für die H-Atome wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen entnommen, jedoch nicht verfeinert, sondern mit konstanten Werten und mit $B = 5.0 \text{ \AA}^2$ für die Strukturfaktorrechnungen verwendet. Die Atomfaktoren für S,P,Si,N,C und H wurden den International Tables²⁶⁾ entnommen und auf anomale Dispersion korrigiert. Die R-Faktoren sind definiert als $R_1 = \Sigma (|F_o| - |F_c|)/\Sigma |F_o|$, $R_2 = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w \cdot F_o^2]^{1/2}$. Die Rechnungen wurden mit teilweise modifizierten Programmen des Syntex-XTL-Systems auf einem Data-General-Eclipse-Rechner ausgeführt*).

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51123, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹⁾ E. Niecke und D.-A. Wildbrett, Chem. Ber. **113**, 1549 (1980).

²⁾ E. Niecke und H.-G. Schäfer, Chem. Ber. **115**, 185 (1982).

³⁾ D.-A. Wildbrett, Dissertation, Univ. Bielefeld 1981.

⁴⁾ H.-G. Schäfer, Dissertation, Univ. Bielefeld 1981.

⁵⁾ E. Niecke und D.-A. Wildbrett, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 72.

⁶⁾ Über die Matrixisolierung bzw. Komplexstabilisierung eines Thioxophosphans wurde kürzlich berichtet: H. Schnöckel und M. Lakembrink, Z. Anorg. Allg. Chem. **507**, 70 (1983); E. Lindner, K. Auch, W. Hiller und R. Fawzi, Angew. Chem. **96**, 287 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 320 (1984).

⁷⁾ E. Niecke, A. Seyer und D.-A. Wildbrett, Angew. Chem. **93**, 687 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 675 (1981).

- ⁸⁾ E. Niecke, M. Leuer, D.-A. Wildbredt und W. W. Schoeller, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 1171.
- ⁹⁾ G. Wittig und M. Schlosser, Tetrahedron **18**, 1023 (1962).
- ¹⁰⁾ W. Flick, Dissertation, Univ. Göttingen 1976.
- ¹¹⁾ O. J. Scherer und N. Kuhn, J. Organomet. Chem. **82**, C3 (1974).
- ¹²⁾ Das ³¹P-NMR-Spektrum der frischen Lösung weist sechs Reaktionsprodukte aus, die nicht voneinander getrennt werden können.
- ¹³⁾ R. H. Neilson, Inorg. Chem. **20**, 1679 (1981).
- ¹⁴⁾ V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. van Wazer, Top. Phosphorus Chem. **5**, 227 (1967).
- ¹⁵⁾ L. Libit und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1370 (1974).
- ¹⁶⁾ G. V. Röschenthaler, K. Sauerbrey und R. Schmutzler, Chem. Ber. **111**, 3105 (1978).
- ¹⁷⁾ E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem. **87**, 355 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 363 (1975).
- ¹⁸⁾ B. Duffin, Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 1256 (1968).
- ¹⁹⁾ E. A. Werner, J. Chem. Soc. **115**, 1093 (1919).
- ²⁰⁾ U. Schöllkopf und H.-U. Scholz, Synth. Commun. **1976**, 271.
- ²¹⁾ G. M. Kaufman, J. A. Smith, G. G. Vander Stouw und H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. **87**, 935 (1965).
- ²²⁾ L. Birkofner, A. Ritter und P. Richter, Chem. Ber. **96**, 2750 (1963).
- ²³⁾ J. A. Miller, Tetrahedron Lett. **1975**, 2954.
- ²⁴⁾ D.-A. Wildbredt, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1978.
- ²⁵⁾ Neben dem „unsymmetrischen“ Azin **14** lässt sich in geringen Mengen auch das „symmetrische“ Azin Me₃C(Me)C=N—N=C(Me)CMe₃ nachweisen. Dieses entsteht völlig analog dem angegebenen Reaktionsmechanismus.
- ²⁶⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, S. 99ff., Kynoch Press, Birmingham 1974.

[276/84]