

falle ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) einkondensiert. Anschließend wurde die Substanz als Flüssigkeit in einen für die Röntgenuntersuchungen geeigneten Teil der Kapillare gesaugt und dort wieder eingefroren. Nach dem Abschmelzen zu beiden Seiten der festen Probe wurde die nunmehr noch ca. 3 cm lange Kapillare zur mechanischen Fixierung in eine Lindemann-Glaskapillare eingeschlossen und diese auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>), ausgerüstet mit einer Tieftemperaturanlage, montiert.

Zur Kristallzucht wurde die Probe bis auf einen winzigen Rest aufgeschmolzen und aus diesem Keim durch langsame Temperatursenkung (6 K/h), beginnend bei ca.  $-130^{\circ}\text{C}$ , ein Einkristall gezogen. Nach seiner Abkühlung auf  $-160^{\circ}\text{C}$  und der Ermittlung der Metrik und Symmetrie des Gitters wurden die Intensitäten der Reflexe einer Halbkugel im Bereich  $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$  ( $\omega$ -Scan) vermessen. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur erfolgten nach den üblichen Methoden mit dem Programmsystem SHELXTL (Nicolet) auf einem Rechner ECLIPSE S/140 (Data General)<sup>[5]</sup>.

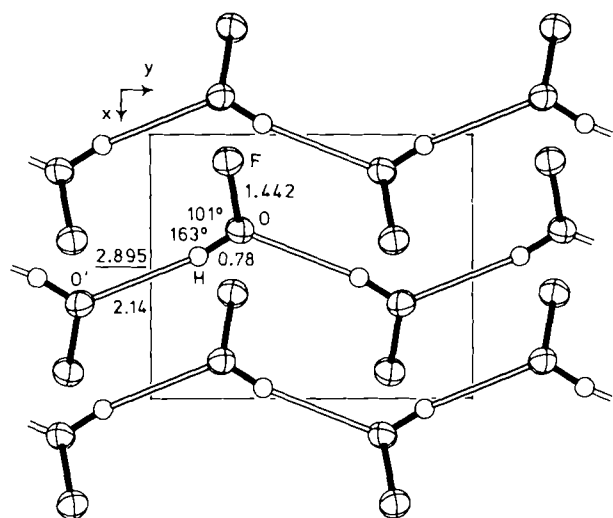


Abb. 1. Struktur von HOF im Kristall mit interatomaren Abständen [Å] und Winkeln (Abstand O...O' der Wasserstoffbrücke unterstrichen). Die Standardabweichungen betragen für die Abstände O-F und O...O' 0.001 Å, für O-H und H...O 0.02 Å und für die Winkel  $1^{\circ}$ . Das Atom O' entsteht formal aus dem Atom O durch eine 2<sub>1</sub>-Schraubung parallel zur b-Achse (Symmetrieeoperation  $1-x, -1/2+y, 1/2-z$ ). In der Darstellung benachbart erscheinende Ketten sind in der Höhe (z-Richtung) um eine halbe Gitterkonstante c gegeneinander versetzt. Thermische Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Struktur des Moleküls im Kristall (Abb. 1) stimmt mit der im Gaszustand<sup>[6]</sup> überein; lediglich die O-H-Bindung zeigt die bei Röntgenstrukturanalysen gegenüber dem Abstand der betreffenden Atomkerne methodisch bedingte Verkürzung. Der recht kleine Bindungswinkel kann durch intramolekulare Coulomb-Anziehung entgegengesetzter Ladungen des Wasserstoff- und des Fluoratoms verursacht sein. Vermutlich in Zusammenhang hiermit dominiert *intermolekular* als Protonacceptor eindeutig das *Sauerstoffatom*. Durch annähernd gestreckte Wasserstoffbrücken O-H...O werden die Moleküle zu gewinkelten Ketten verknüpft (Abb. 1). Die Ketten haben die Richtung [010]; entlang [100] alterniert ihre Polarität.

Eingegangen am 16. September 1987 [Z. 2430]

CAS-Registry-Nummer:  
HOF: 14034-79-8.

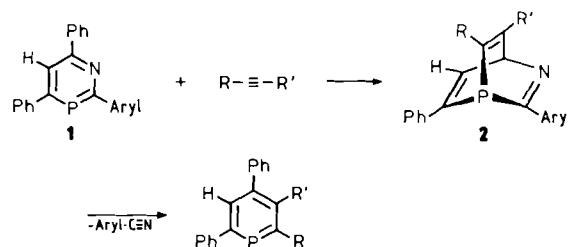
- [1] E. H. Appelman, R. C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4167.
- [2] E. H. Appelman, W. W. Wilson, H. Kim, *Spectrochim. Acta A* **37** (1981) 385; H. Kim, E. H. Appelman, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 1664.
- [3] K. O. Christie, *J. Fluorine Chem.* **35** (1987) 621.
- [4] E. H. Appelman, A. W. Jache, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1754.
- [5] Kristallographische Angaben:  $a = 4.075(1)$ ,  $b = 5.040(1)$ ,  $c = 5.939(2)$  Å;  $P_2, 2_1, 2_1$ ;  $Z = 4$ ; 329 beobachtete unabhängige Reflexe;  $R = 0.027$ . Koordinaten (Atom, x, y, z): F, 0.10128(9), 0.24300(9), 0.34039(9); O, 0.36012(12), 0.28006(11), 0.17792(11); H, 0.460(3), 0.149(4), 0.194(2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52727, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] H. Kim, E. F. Pearson, E. H. Appelman, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 1; E. F. Pearson, H. Kim, *ibid.* **57** (1972) 4230.

## Umsetzung von 1,3-Azaphosphininen mit 2-tert-Butyl-1-phosphaethin – 9-Aza-2,4,6-triphasphatetracyclo-[5.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,6</sup>]deca-8,10(1)-dien

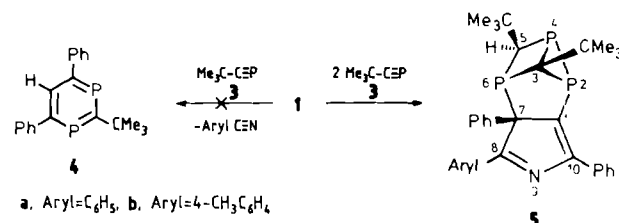
Von Gottfried Märkl\*, Stefan Dietl, Manfred L. Ziegler und Bernd Nuber

Vor kurzem haben wir über die Synthese von 1,3-Azaphosphininen **1** aus 3-Azapyryliumsalzen durch O/P-Austausch mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}$  berichtet<sup>[1]</sup>.

Im Gegensatz zu den Phosphininen, die nur mit hochreaktiven Alkin-Dienophilen (z.B. Hexafluorbutin) unter energischen Bedingungen Diels-Alder-Reaktionen zu 1-Phosphabarrelenen eingehen<sup>[2]</sup>, reagieren die 1,3-Azaphosphinine **1** mit allen bislang untersuchten Alkinen bereits unter milden Bedingungen zu den [4+2]-Cycloaddukten **2**. Diese primär gebildeten Heterobarrelene **2** spalten (substituiertes) Benzonitril ab und ergeben unter aromatisierender Cycloreversion die entsprechend substituierten Phosphinine<sup>[3]</sup>.



2-tert-Butyl-1-phosphaethin<sup>3</sup><sup>[4]</sup> als Heteroalkin reagiert mit den bisher untersuchten 2,4,6-triarylsubstituierten 1,3-Azaphosphininen **1** bei  $\approx 100^{\circ}\text{C}$  in Toluol (Bombenrohr) gänzlich anders. Massenspektrum und Elementaranalyse zeigen, daß sich **1** und **3** dabei im Molverhältnis 1:2 ohne Eliminierung von (substituiertem) Benzonitril umsetzen. Es kann also kein Folgeprodukt des 1,3-Diphosphinins **4** vorliegen.



[\*] Prof. Dr. G. Märkl, S. Dietl  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg  
Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. B. Nuber  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 1) zeigt, daß aus **1a** das tetracyclische Triphosphan **5a** entstanden ist. Es enthält ein 3*H*-Pyrrol-, ein 1,3-Diphosphacyclopentan-, ein 1,3-Diphosphacyclobutan- und ein Diphosphacyclopropan-System<sup>[5]</sup> (Bezeichnung von **5** gemäß der IUPAC-Nomenklatur).

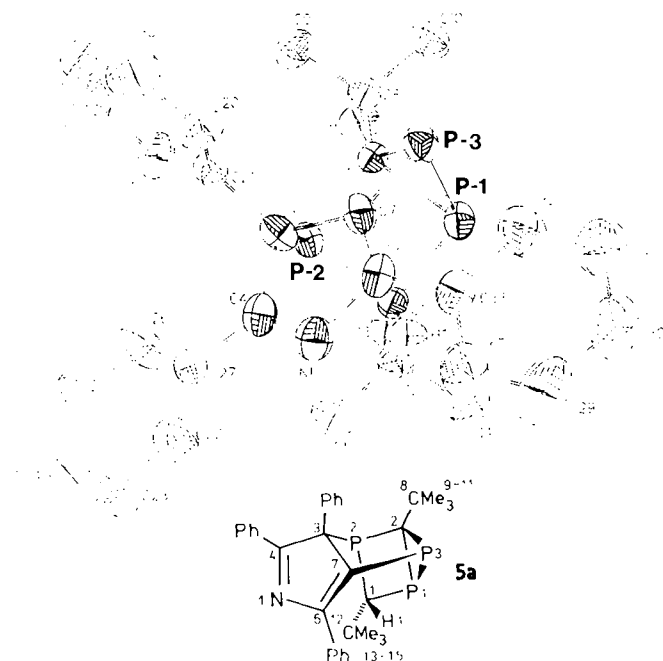


Abb. 1 Struktur von **5a** im Kristall (willkürliche Bezifferung) [5].

Das sechsgliedrige 1,3-Azaphosphinin-System von **1** geht demnach unter Skelett-Umlagerung und Ringverengung in ein 3*H*-Pyrrol-System mit exotändigem Phosphor über. Die Positionen der Phenylreste und des Stickstoffs zeigen, daß P-2 aus **1** stammt.

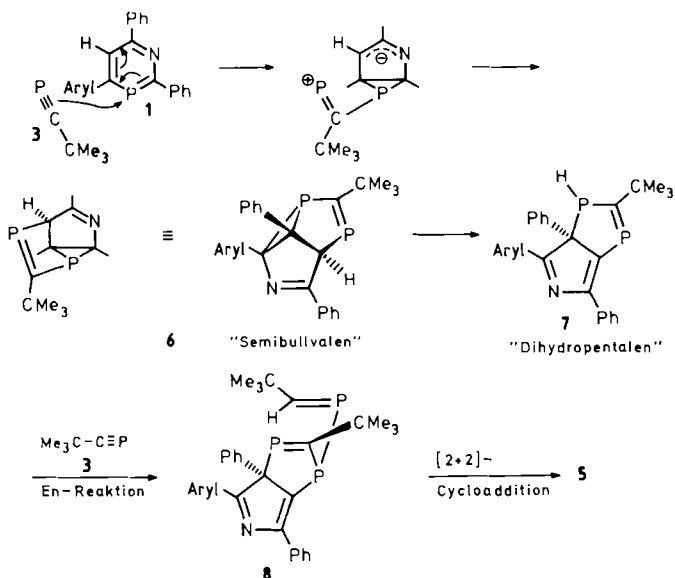
Die Bildung von **5** wird wahrscheinlich durch eine Cycloaddition von **3** an die 3,5-Stellung von **1** zum Heterosemibullvalen **6** eingeleitet. Diese Cycloaddition zu **6** kann durch einen nucleophilen Angriff des sp-Ethin-Kohlenstoffs in **3** am  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor von **1** induziert werden; die Analogie zu der wahrscheinlich über den photochemisch angeregten Singulett-Zustand  $^1B_{2u}$  („Präfulven“) ablaufenden Cycloaddition von Alkenen an Benzol zu Tetrahydrosesimibullvalenen ist rein formal<sup>[5]</sup>.

Unter den Reaktionsbedingungen lagert sich **6** in das sekundäre Phosphan **7** mit Dihydropentalenstruktur um. Die Cycloaddition des zweiten Moleküls **3** wird durch eine En-Reaktion mit dem Vinylphosphan-Strukturelement in **7** unter Bildung von **8** eröffnet<sup>[7]</sup>. Eine intramolekulare [2+2]-Cycloaddition der beiden Phosphaalken-Einheiten in **8** liefert den 1,3-Diphosphabut- und den Diphosphopropanring in **5**.

Zwischenprodukte ließen sich bis jetzt auch bei Änderungen der Stöchiometrie wie der Reaktionsbedingungen nicht isolieren.

Für die außerordentliche Stabilität von **5** sprechen die Massenspektren<sup>[8]</sup>, in denen neben den Molekülpeaks nur wenige Bruchstücke geringer Intensität auftreten.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **5a** und **5b**<sup>[8]</sup> wird das Signal für H-1 auf Grund der starken Abschirmung bei  $\delta = -0.76$  beobachtet; die Zuordnung der *t*Bu-Signale gelang durch NOE-Differenzspektren. Die Zuordnung der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von P-1 ( $\delta = -158.8$ , d ( $J_{\text{P-1/P-3}} = 176.0$  Hz)) und P-3 ( $\delta = -56.8$ , d) in **5a** stützt sich auf



Beobachtungen an anderen Diphosphacyclopropanen<sup>[7]</sup>. Die Tieffeldverschiebung von P-2 ( $\delta = +77.4$  (s)) liegt weit außerhalb der Werte für tertiäre Phosphane, stimmt aber mit jüngeren Beobachtungen an Phosphanen ähnlicher Struktur überein, ohne daß bis jetzt eine Deutung möglich ist<sup>[9]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

**5a**: In einem Bombenrohr läßt man 0.81 g (2.5 mmol) **1a** und 0.55 g (5.5 mmol) **3** in 4 mL wasserfreiem Toluol bei 145°C 48 h miteinander reagieren. Nach dem Abziehen des Solvens wird an ausgeheiztem Kieselgel 60 chromatographiert; **5a** wird mit Benzol/Petrolether (1:1) eluiert. Umkristallisation aus  $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$  ergibt gelbe Nadeln vom  $\text{Fp} = 214$ –215°C, Ausbeute 15%. Analog wird **5b** dargestellt,  $\text{Fp} = 192$ –196°C, Ausbeute 10%. Neben **5** und wenig Azaphosphinin **1** werden im übrigen nur amorphe, nicht definierbare Produkte erhalten.

Eingegangen am 6. August 1987 [Z 2392]

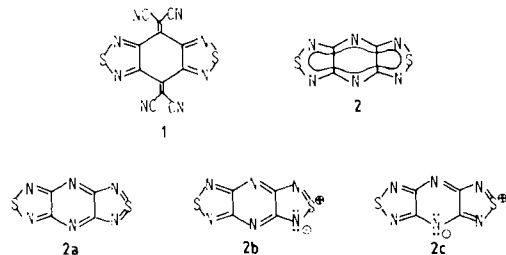
- [1] G. Märkl, G. Dorfmeister, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 1093.
- [2] G. Märkl, F. Lieb, *Angew. Chem.* 80 (1968) 702; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 733; G. Märkl, F. Lieb, C. Martin, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1215.
- [3] T. Riedl, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg 1987; siehe auch [1].
- [4] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* B36 (1981) 16.
- [5] Kristalldaten von **5a**: Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe  $C_{2h}^2/P2_1/C$ ,  $a = 9.555(6)$ ,  $b = 9.569(5)$ ,  $c = 30.80(2)$  Å,  $\beta = 95.64(5)^\circ$ ,  $V = 2802.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.25$  g cm<sup>-3</sup>,  $F_{000} = 1112$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.28$  cm<sup>-1</sup>. Im Bereich  $h$  0/12,  $k$  0/12,  $l$  -40/40;  $3^\circ < 2\theta < 55^\circ$  2473 vermessene Reflexe, ( $\omega$ -Scans;  $J > 2\sigma(J)$ ) 2160 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{merge}} = 0.032$ ),  $I_p$  und Absorptionskorrektur (empirisch, 5 Reflexe ( $4.3^\circ \leq 2\theta \leq 35.8^\circ$ )),  $\psi$ -Scans, Transmissionsfaktoren: min. 0.84, max. 1.0,  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71069$  Å), Graphit-Monochromator, AED II Siemens-Stoe. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (SHELXTL-Programm) gelöst. Restelektronendichte: max. 0.30, min. -0.30 e/Å<sup>3</sup>;  $R = 0.057$ ,  $R_w = 0.047$ ; Goof 1.71, shift/esd: -0.1 (max), 0.02 (mean); LS-Parameter 310. Position von H-1 durch Differenz-Fourier-Analyse ermittelt. - Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P3 2.238(2), P1-C1 1.892(5), P1-C2 1.903(5), P2-C1 1.885(5), P2-C2 1.860(5), P2-C3 1.916(5), P3-C2 1.860(5), P3-C7 1.806(6), C3-C4 1.519(8), C3-C7 1.522(7), C4-N1 1.313(7), C6-N1 1.430(7), C6-C7 1.341(7); C1-P1-P3 98.4(2), C2-P1-P3 52.6(2), C2-P1-C1 85.6(2), C2-P2-C1 87.1(2), C3-P2-C1 98.4(2), C3-P2-C2 96.4(2), C2-P3-P1 54.4(2), C7-P3-P1 100.1(2), C7-P3-C2 96.4(2), P2-C1-P1 93.2(2), P2-C2-P1 93.7(2), P3-C2-P1 73.0(2), P3-C2-P2 109.1(3), C4-C3-P2 113.9(4), C7-C3-P2 102.1(4), C7-C3-C4 99.7(4), N1-C4-C3 112.5(5), C6-N1-C4 107.3(4), C7-C6-N1 112.0(4), C3-C7-P3 117.2(4), C6-C7-P3 131.6(4), C6-C7-P2 108.2(5). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52613, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Siehe beispielsweise D. Bryce-Smith, H. C. Longuet-Higgins, *Chem. Commun.* 1966, 593; D. Bryce-Smith, *Pure Appl. Chem.* 16 (1968) 47.
- [7] Über En-Reaktionen des Phosphaalkens **3** mit cyclischen Phosphaalkenen berichteten kürzlich E. P. O. Fuchs, W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1011. Die dort beschriebenen Diphosphacyclopropanderivate weisen  $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte von -165 bis -210 auf ( $J(\text{P/P}) = 150$ –158 Hz).

- [8] **5a**: MS (70 eV):  $M^{+}$ ,  $m/z$  525 (100%),  $[M-C_4H_4]^{+}$ , 469 (11%);  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ): H-1:  $\delta = -0.76$  (d,  $J = 2.0$  Hz),  $tBu(CH)$ : 1.03 (s),  $tBu(C)$ : 0.71 (s), arom. H: 7.15–7.60 (m, 11 H), 7.94–7.98 (m, 2 H), 8.34–8.47 (m, 2 H); UV (Acetonitril):  $\lambda_{max} = 360$  nm ( $\epsilon = 4700$ ). – **5b**: MS (70 eV):  $M^{+}$ ,  $m/z$  539 (100%),  $[M-C_4H_4]^{+}$ , 524 (1%),  $[M-C_4H_4]^{+}$ , 483 (4%),  $[M-C_4H_4]^{+}$ , 482 (4%),  $M^{+}$ , 269.5 (2%);  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $CDCl_3$ ): H-1:  $\delta = -0.76$  (d,  $J = 2.0$  Hz),  $tBu(CH)$ : 1.02 (s),  $tBu(C)$ : 0.71 (s), CH: 2.32 (s), arom. H: 7.11–7.24 (m, 4 H), 7.42–7.61 (m, 6 H), 7.85–7.89 (m, 2 H), 8.42–8.46 (m, 2 H); UV (Acetonitril):  $\lambda_{max} = 371$  nm ( $\epsilon = 6600$ ).
- [9] L. D. Quin, K. C. Caster, J. C. Kislal, K. A. Mesch, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7021; L. D. Quin, F. C. Bernhardt, *Magn. Reson. Chem.* 23 (1985) 929; G. Märkl, H. J. Beckh, K. K. Mayer, M. L. Ziegler, T. Zahn, *Angew. Chem.* 99 (1987) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 236; G. Märkl, E. Eckl, U. Jakobs, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 2119.

## Bis([1,2,5]thiadiazolo)[3,4-*b*;3',4'-*e*]pyrazin, ein neuer Heterocyclus mit 14 $\pi$ -Elektronen und hoher Elektronenaffinität

Von Yoshiro Yamashita,\* Kenichi Saito, Takanori Suzuki, Chizuko Kabuto, Toshio Mukai und Tsutomu Miyashi

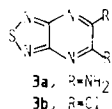
In jüngster Zeit wird cyclischen Thiazylverbindungen wegen der ungewöhnlichen Redoxigenschaften der Schwefel-Stickstoff-Bindung großes Interesse entgegengebracht<sup>[1]</sup>. Wir zeigten bereits früher, daß die Thiadiazolringe in 2,2'-(Benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazol-4,4,8,8-tetrayl)dimalononitril **1**, einem neuartigen Elektronenacceptor<sup>[2]</sup>, eine wichtige Rolle spielen: Sie vermindern die



Coulomb-Abstoßung durch die Delokalisation negativer Ladung<sup>[3]</sup>, und sie führen zur Bildung eines zweidimensionalen Netzes durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Heteroatomen<sup>[4]</sup>. Wir konnten nun den Schwefel-Stickstoff-Heterocyclus Bis([1,2,5]thiadiazolo)-[3,4-*b*;3',4'-*e*]pyrazin **2** herstellen, für dessen Beschreibung Resonanzstrukturen wie **2a–c** in Betracht zu ziehen sind. **2** ist ein starker Elektronenacceptor, obwohl es sich um einen Heterocyclus mit 14  $\pi$ -Elektronen handelt.

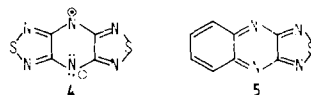
5,6-Diamino[1,2,5]thiadiazolo[3,4-*b*]pyrazin **3a** wurde durch Reaktion der Dichlorverbindung **3b**<sup>[5]</sup> mit Kaliumphthalimid und anschließende Hydrolyse mit Hydrazin-Hydrat in 63% Ausbeute erhalten. Die Reaktion von **3a** mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin in Dichlormethan lieferte nach Sublimation **2** in Form stabiler, roter Kristalle in 66% Ausbeute<sup>[6]</sup>.

Die Halbstufen-Reduktionspotentiale ( $E_1 = +0.10$ ,  $E_2 = -0.82$  V vs. SCE) wurden durch Cyclovoltammetrie be-



[\*] Dr. Y. Yamashita, K. Saito, T. Suzuki, Dr. C. Kabuto, Prof. Dr. T. Mukai, Prof. Dr. T. Miyashi  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University  
Aramaki, Sendai 980 (Japan)

stimmt<sup>[7]</sup>. Das erste Reduktionspotential ist positiver als das von **1** ( $-0.02$  V)<sup>[2]</sup>, d. h. **2** ist ein stärkerer Elektronenacceptor als **1**, obwohl es keine elektronenziehenden Substituenten enthält. Außerdem ist  $\log K_{scm}$  (15.86) größer als bei **1** (8.10)<sup>[8]</sup>, was darauf hinweist, daß das Radikalanion von **2** thermodynamisch stabiler ist als das von **1**. Möglicherweise kann die hohe Elektronenaffinität von **2** auf die Bildung eines neuen aromatischen Sextetts in einem Thiadiazolring durch Einelektronenreduktion zum Radikalanion **4** zurückgeführt werden. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß das Reduktionspotential von **5**<sup>[9]</sup> ( $E_1 = -0.46$  V vs. SCE) weniger negativ als das der Dichlorverbindung **3b** ( $E_1 = -0.56$  V vs. SCE) ist.



Der Einkristall für die Röntgenstrukturanalyse<sup>[10]</sup> wurde durch Sublimation erhalten<sup>[11]</sup>. In Abbildung 1 ist die Kri-

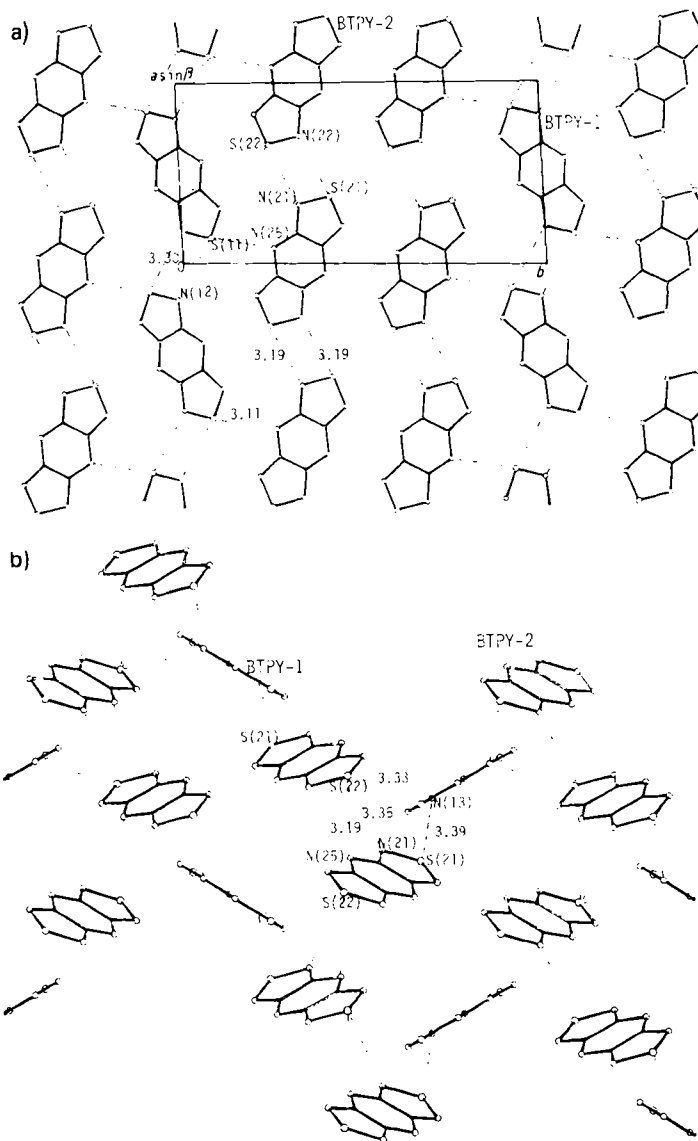


Abb. 1. Zwei Ansichten der Netzstruktur von **2** im Kristall. Unterbrochene Linien = S-N-Wechselwirkungen. a) Blick auf die vernetzten Bänder (*c*-Projektion). S(11)-N(12) 3.30 Å, S(11)-N(25) 3.11 Å, S(21)-N(21) 3.19 Å, S(22)-N(21) 3.19 Å. b) Seitenansicht des Netzes. S(21)-N(13) 3.39 Å, S(22)-N(13) 3.33 Å, S(22)-N(25) 3.19 Å, S(22)-N(21) 3.35 Å.