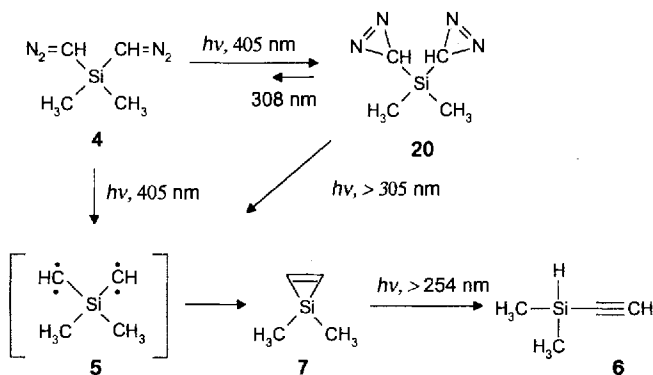


nach Vergleich des experimentellen IR-Spektrums mit den für diese Verbindungen berechneten Spektren ausgeschlossen werden.

Bestrahlt man **4** mit blauem Licht ($\lambda = 405$ nm), so entsteht zunächst nur wenig **7**, dafür aber ein weiteres Photoprodukt **20**, das bei kurzweiliger Bestrahlung ($\lambda \geq 305$ nm) ebenfalls **7** ergibt. Aus dem IR- und UV-Spektrum von **20** geht hervor, daß es sich bei dieser Verbindung um ein Diazirin handelt. Ob es sich bei **20** um das gezeigte Bisdiazirin oder um ein Monodiazirin handelt, kann aufgrund der IR- und UV/VIS-Spektren nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Bildung von **20** ist teilweise reversibel, und bei 308 nm-Bestrahlung (XeCl-Excimer-Laser) werden neben **7** auch kleine Mengen an **4** zurückgebildet. Dies ist in Ein-



klang mit der Photochemie anderer silylsubstituierter Diazomethane, bei der häufig ein photostationäres Gleichgewicht zwischen Diazomethanen und Diazirinen beobachtet wird^[1, 10]. Bei Bestrahlung mit kurzweiligem UV-Licht ($\lambda \geq 254$ nm) lagert sich Siliren **7** schließlich in Dimethyl(ethinyl)silan **6** um, das durch Vergleich mit einer authentisch matrixisolierten Probe charakterisiert wurde. Die Bildung von **6** belegt eindeutig, daß bei der Photolyse in einer Argonmatrix – im Gegensatz zur Photolyse in einem Ethanol-Glas – keine Wanderung der Methylgruppen zum Carbenzentrum stattfindet. Silan **6** ist auch das Hauptprodukt der Kurzzeit-Vakuum-Thermolyse (500 °C, 10^{-4} mbar) von **4**.

Die hier beschriebene Synthese von **7** ist ein neuer Zugang zu 1H-Silirenen, die in guten Ausbeuten anfallen. **7** ist das erste an der Doppelbindung unsubstituierte Siliren, das eindeutig nachgewiesen werden konnte. Wir untersuchen gegenwärtig, ob sich diese Synthese auch auf andere Silirene – insbesondere auch die bisher unbekannte Stammverbindung – übertragen läßt.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter Inertgas in Glasgeräten mit silylierten Oberflächen (durch Behandeln der Glasoberflächen mit Hexamethyldisilazan) durchgeführt. Die Photolysen wurden mit einer 500 W-Hg-Hochdrucklampe (Oriol) in Kombination mit Kanten- und Interferenzfiltern durchgeführt. Für eine Beschreibung der Matrixapparaturen siehe Lit. [11]. Ethinylsilan **6** und die Ethanoladdukte **16**, **18** und **19** wurden durch Vergleich mit authentischen Proben charakterisiert, **17** durch Massenspektroskopie der drei mit C_2H_5OH , C_2H_5OD und C_2D_5OD erhaltenen Isotopomere.

4: Zu einer Lösung von 1.0 g Diazomethan (2.15 Äquiv.) in 80 mL Et_2O und 5.0 g Ethyldicyclohexylamin (2.1 Äquiv.) wurde bei $-50^\circ C$ eine Lösung von 4.0 g **13** [12, 13] (1 Äquiv.) in 50 mL wasserfreiem Pentan unter intensivem Rühren langsam zugegeben und anschließend bei $-50^\circ C$ für 1 h gerührt. Das während der Reaktion ausgefallene Ammoniumsalz wurde durch schnelle Filtration mit einer Fritte von der gelben Lösung abgetrennt, die anschließend bei $-45^\circ C$ im Ölpumpenvakuum bis auf ca. 6 mL eingengt wurde. Das gelbe Konzentrat wurde durch einmalige Umkondensation im Ölpumpenvakuum von einem sehr schwer flüchtigen Rückstand abgetrennt und anschließend gaschromatographisch getrennt (Shimadzu GC-8a, 3m-SE-30-Säule, $80^\circ C$, Det./Inj.: $140^\circ C$). **4** wurde als gelbe Flüssigkeit erhalten, die auch über mehrere Wochen in $CDCl_3$ bei $-10^\circ C$ stabil ist. Die gaschromatisch bestimmte Ausbeute betrug 14%. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.29$ (s, 6H, CH_3), 2.72 (s, 2H, CH); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -2.14, 19.8$; IR (Ar, 10 K): $\tilde{\nu}$ (%) = 2082.5 (100, N=N), 2073.3 (99, N=N),

1267.5 (36), 1263.6 (34), 1262.3 (28) 840.8 (23), 837.4 (9), 832.1 (35), 828.8 (15), 822.5 (6), 810.9 (7), 794.1 (14), 727 (4), 518.2 (4), 514.1 (13), 480.9 (3); UV/VIS (EPA-Glas, 77 K): $\lambda_{max} = 398$ nm; EI-MS: m/z (%): 140 (4) [M^+], 125 (8) [$M^+ - CH_3$], 112 (2) [$M^+ - N_2$], 99 (5) [$M^+ - CHN_2$], 84 (24) [$M^+ - 2N_2$], 58 (60) [$SiC_2H_6^+$], 43 (100) [$SiCH_3^+$].

Durch Bestrahlen ($\lambda \geq 360$ nm) von **4** in Argon bei 10 K wurde ein Gemisch aus **20** und **7** erhalten, bei $\lambda \geq 305$ nm-Bestrahlung entstand **7** quantitativ. 254 nm-Bestrahlung führte schließlich zur Bildung von **6**.

20: IR (Ar, 10 K): 3013.3 (14), 3003.3 (16), 1642.6 (22), 1638.9 (22), 1636 (22), 1297.7 (19), 1261.6 (38), 968.3 (57), 962.3 (54), 960.4 (78), 957.4 (51), 954.1 (35), 949.2 (38), 945.2 (30), 845.2 (65), 842.3 (54), 828.3 (73), 825 (51), 797.8 (57), 795.3 (100), 718.3 (19), 705.3 (16); UV/VIS (Ar, 10 K): $\lambda_{max} = 320$ nm.

6: IR (Ar, 10 K): 3318.4 (11), 3316.1 (10), 3312.6 (9), 2159.5 (11), 2142.5 (32), 2052.9 (17), 2050.7 (10), 2048.9 (11), 1336.3 (7), 1257.9 (7), 1253.9 (31), 899.4 (55), 889.4 (69), 886.1 (100), 843.2 (50), 775.1 (35), 773.1 (38), 745.2 (12), 739.6 (26), 684 (14), 678.5 (21), 675.8 (43), 584.2 (14).

Eingegangen am 29. Oktober 1993 [Z 6469]

- [1] a) O. L. Chapman, C. C. Chang, J. Kolc, M. E. Jung, J. A. Lowe, T. J. Barton, M. L. Tumey, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7844–7846; b) M. R. Chedekel, M. Skoglund, R. L. Kreger, H. Shechter, *ibid.* **1976**, *98*, 7846–7848.
- [2] A. Sekiguchi, W. Ando, *Chem. Lett.* **1986**, 2025–2026.
- [3] A. Sekiguchi, W. Ando, *Organometallics* **1987**, *6*, 1857–1860.
- [4] Für Beispiele für die elektrophile Diazoalkansubstitution mit Silyltriflaten siehe: a) M. Martin, *Synth. Commun.* **1983**, *13*, 809–811; b) T. Allspach, H. Gümpel, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 33–39.
- [5] a) L. Berseck, K.-D. Kaufmann, W. Jugelt, *Z. Chem.* **1970**, *10*, 150–151; b) K.-D. Kaufmann, K. Rühlmann, *ibid.* **1968**, *8*, 262–263.
- [6] Organisches Glas (im allgemeinen bei 77 K) aus Ethanol, Isopentan und Diethylether im Verhältnis 2:5:5.
- [7] R. T. Conlin, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3715–3716.
- [8] D. Seyferth, D. C. Annarelli, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 123–139.
- [9] Alle ab-initio-Rechnungen wurden mit Gaussian 92, Revision C, auf einer RISC-Workstation der Fa. Silicon Graphics durchgeführt. M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, *Gaussian 92*, Gaussian Inc., Pittsburgh, **1992**.
- [10] a) W. Sander, W. Trommer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2813–2815; b) M. Trommer, W. Sander, A. Patyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11775–11783.
- [11] W. Sander, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 333–339.
- [12] A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, C1–C3.
- [13] M. Schmeißer, P. Sartori, B. Lippsmeier, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 868–879.

Synthese und Kristallstruktur des ersten Tetraaminophosphonium-Salzes $P(NH_2)_4I^{**}$

Wolfgang Schnick*, Stefan Horstmann und Alfred Schmidpeter

Professor Otto J. Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet

Als charakteristische Bauelemente treten in Phosphor(v)-nitriden PN_4 -Tetraeder auf. Durch Verknüpfung über gemeinsame Ecken ist mit diesen Strukturelementen eine große Zahl an Kondensationsgraden zugänglich, die an die vielfältige Strukturchemie von Silicaten und Phosphaten erinnert^[1]. Ein Endpunkt in der Reihe unterschiedlich kondensierter Phosphorni-

[*] Prof. Dr. W. Schnick, Dipl.-Chem. S. Horstmann
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
D-95440 Bayreuth
Telefax: Int. + 921/55-2531

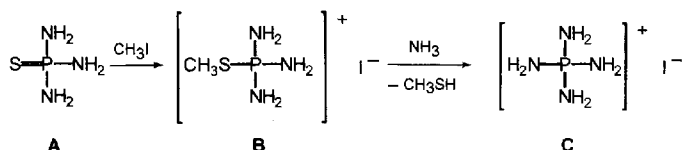
Prof. Dr. A. Schmidpeter
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für Unterstützung und Diskussion bei der Röntgenstrukturanalyse wird Herrn Dr. W. Milius, Universität Bayreuth, gedankt.

tride ist die ionisch aufgebaute Verbindung Li_7PN_4 , in der „isolierte“ PN_4^{7-} -Ionen vorliegen^[2]. Aufgrund der extrem hohen Formalladung konnten bislang keinerlei Hinweise auf die Existenz dieses Anions in Lösung gefunden werden, so daß die Verbindung Li_7PN_4 nur durch Festkörperreaktion der entsprechenden binären Nitride gewonnen werden kann. Das sicherlich hohe Synthesepotential isolierter PN_4 -Gruppen in Lösung für den Aufbau definierter P-N-Festkörperverbindungen blieb deshalb bislang verschlossen.

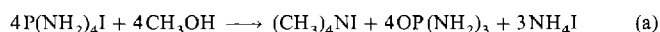
Das Salz Li_7PN_4 leitet sich von der hypothetischen Säure H_7PN_4 ab, die als instabile Monophosphazene-Zwischenstufe bei der Ammonolyse von PCl_5 vermutet wird^[3]. Aufgrund seiner hohen Basizität und Neigung zu Kondensationsreaktionen konnte Imidophosphorsäuretriamid H_7PN_4 allerdings bislang nicht in Substanz erhalten werden.

Mit $\text{P}(\text{NH}_2)_4\text{I}$ gelang uns nun erstmals die Synthese und der Strukturnachweis eines Tetraaminophosphonium-Salzes, das als Hydroiodid von H_5PN_4 betrachtet werden kann. Die Synthese gelang nach Modifizierung eines Verfahrens^[4], bei dem von Thiophosphorsäuretriamid **A**^[5] ausgegangen wird. Durch Methylierung des Schwefelatoms in **A** mit Methyljodid wird bei nachfolgender vorsichtiger Ammonolyse aus **B** direkt das gewünschte Produkt **C** erhalten. Da es sich beim letzten



Schema 1.

Reaktionsschritt um eine heterogene Fest-flüssig-Reaktion handelt, wird **C** als schwerlösliches, feinkristallines Pulver erhalten. Die Kristallzucht von Tetraaminophosphoniumiodid wurde ganz besonders dadurch erschwert, daß **C** in den meisten Solventien unlöslich ist und aufgrund seiner hohen Reaktivität leicht Hydrolyse- oder Kondensationsreaktionen eingeht. Früher wurde bereits Methanol als Lösungsmittel für **C** vorgeschlagen. Nach unseren Untersuchungen bildet sich jedoch bei längerem Einwirken von Methanol auf **C** Tetramethylammoniumiodid [Gl. (a)]. Ausreichend große Einkristalle von **C** konnten



durch Kristallisation aus wasserfreiem Acetonitril im Temperaturgradienten zwischen 70 °C und Raumtemperatur erhalten werden. Offensichtlich weist Tetraaminophosphoniumiodid bei der höheren Temperatur eine ausreichende Löslichkeit auf.

Ohne Beispiel in der Chemie bietet sich mit dem Säure-Base-Paar $\text{H}_5\text{PN}_4^+/\text{PN}_4^{7-}$ die Möglichkeit zum Strukturvergleich über acht Dissoziationsstufen: Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[6] bilden $\text{P}(\text{NH}_2)_4^+$ - und I^- -Ionen im Festkörper eine CsCl -analoge Anordnung. Die P-N-Bindungslänge (160.7(2) pm) (Abb. 1) entspricht dem kürzesten, bislang ermittelten Abstand P-NH₂. Die sich nach O'Keeffe et al.^[7] aus den vier P-N-Bindungen ergebende Valenzsumme für das Phosphorzentrum (5.56) spricht für nennenswerte polare Bindungsanteile oder Mehrfachbindungen zwischen dem Phosphor- und dem Stickstoffatom. Die elektrostatische Abstoßung der Stickstoffatome in PN_4^{7-} (P-N: 171 pm^[2]) wird offensichtlich durch die Anziehung zwischen den Stickstoffatomen und den terminalen Protonen im Tetraaminophosphonium-Ion kompensiert. Dieses

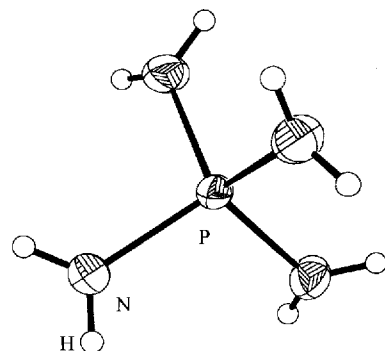


Abb. 1. Struktur des Tetraaminophosphonium-Kations in $\text{P}(\text{NH}_2)_4\text{I}$. Abstände [pm] und Winkel [°]: P-N 160.7(2), N-H 74.9(26), N-P-N 124.2(2) und 102.7(1), H-N-H 114(3), P-N-H 120(2).

führt zu einer starken Verkürzung der P-N-Bindungen um etwa 10 pm. Entsprechend den kurzen P-N-Bindungslängen deuten die H-N-H- und H-N-P-Bindungswinkel (114(3) bzw. 120(2)°) im Tetraaminophosphonium-Ion auf signifikante P-N-Doppelbindungsanteile hin. Obwohl keine N-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kationen vorliegen, sind die NH₂-Gruppen bezüglich einer Drehung um die P-N-Bindungen gut fixiert. Entsprechend konnte bei der Strukturbestimmung die Position der Wasserstoffatome^[8] durch Auswertung einer Differenz-Fourier-Synthese eindeutig bestimmt werden.

Experimentelles

4.53 g (0.04 mol) $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ wurden mit 8.17 g (0.06 mol) CH_3I in 25 mL Acetonitril über 6 Tage bei Raumtemperatur umgesetzt. Der entstehende Feststoff **B** (Ausbeute: 76 %) wird abgetrennt und mit Diethylether gewaschen. ^{31}P -NMR (36.9 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 48.1 (s). 4.82 g (0.02 mol) **B** wird in 100 mL Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemperatur mit einem kräftigen NH_3 -Strom (KOH-Trockenturm) umgesetzt (Dauer: 3 h). Der entstehende Feststoff **C** wird abgetrennt und mit Diethylether gewaschen (Ausbeute: 96 %). Zur Endreinigung und Kristallzucht werden 1.0 g **C** in 25 mL Acetonitril in einem Schlenkrohr eingetragen und das überstehende Lösungsmittel einem Temperaturgradienten (unten: 70 °C, oben: 25 °C) unterworfen. Am kühleren Ende scheidet sich grobkristallines, farbloses **C** ab. Das Produkt wurde gemäß Röntgen-Pulveruntersuchungen sowie ^{31}P -MAS-NMR-Messungen phasenrein erhalten. IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 3378 (NH), 3280 (NH), 3097 (NH), 1078 (PN), 946 (PN). T = 180 °C (10^{-3} mbar, Zers.). Alle Umsetzungen werden mit wasserfreien Lösungsmitteln unter Argon-Schutzgas durchgeführt.

Eingegangen am 9. November 1993 [Z 6475]

- [1] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806.
- [2] W. Schnick, J. Lücke, *J. Solid State Chem.* **1990**, *87*, 101.
- [3] M. Becke-Goehring, K. Niedenzu, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2072.
- [4] A. Schmidpeter, C. Weingand, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 210.
- [5] W. Schnick, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 942.
- [6] Röntgenstrukturanalyse von **C**: $\text{H}_5\text{PN}_4\text{I}$, M = 221.9 g mol⁻¹, Raumgruppe $P 4_1/nbm$, Z = 2, a = 842.6(2), c = 486.7(2) pm, V = 345.5 × 10⁶ pm³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.133 g cm⁻³, $F(000)$ = 208, d = 71.073 pm, T = 173 K, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 4.76 mm⁻¹, Siemens-P4-Diffraktometer, Kristallgröße (mm): 0.24 × 0.20 × 0.20, 2 θ - θ -Scan, $4.0^\circ \leq 2\theta \leq 60.0^\circ$, 1260 gemessene Reflexe, 282 symmetrieunabhängige Reflexe (R_{int} = 0.007), Strukturlösung mit Direkten Methoden, H-Atome über Differenz-Fourier-Synthese, Verfeinerung mit voller Matrix mit dem Kleinstes-Fehlerquadrat-Verfahren (16 Parameter), alle Atome anisotrop, H-Atome isotrop, R = 0.022, wR = 0.013. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400461 angefordert werden.
- [7] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192.
- [8] Aus der Röntgenstrukturanalyse ergab sich eine N-H-Bindungslänge von 74.9(26) pm.