

Reaktionen eines *N*-silylierten Iminophosphins (Phospha(III)azens) mit Halogenverbindungen der IV. und VII. Hauptgruppe¹⁾

Edgar Niecke* und Wolfhelm Bitter

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
D-3400 Göttingen, Tammannstr. 4

Eingegangen am 30. Mai 1975

$R_2N-P=NR$ ($R = Si(CH_3)_3$) reagiert mit Alkylhalogeniden wie CCl_4 , $i-C_3H_7Br$ und C_2H_5J unter 1,1-Addition am Phosphor zu Iminophosphoranen $R_2N-P(X)R'=NR$ (3–5). Lewis-acide Halogenide des Siliciums und Zinns setzen sich mit dem Iminophosphin über ein intermediäres 1,2-Additionsprodukt unter Abspaltung von Trimethylsilylhalogenid bzw. Zinndichlorid zu Diazaphosphasilacyclobutanen 6 und 7 bzw. dem Iminodichlorphosphoran 10 um. Bei der Reaktion des Germaniumtetrachlorids wird das entsprechende 1,2-Additionsprodukt 8 erhalten. Halogene überführen das Iminophosphin quantitativ in die entsprechenden Iminophosphorane $R_2N-P(X_2)=NR$ ($X = F, Cl, Br, J$) (10–13). Das Brom- und das Jodderivat zerfallen bereits unterhalb $100^\circ C$ in Halogensilan und das entsprechende Diazadiphosphetidindiimid $(RN=P(X)-NR)_2$ ($X = Br, J$) (14, 15). Die IR- und NMR-Spektren (1H , ^{29}Si , ^{31}P) werden kurz diskutiert.

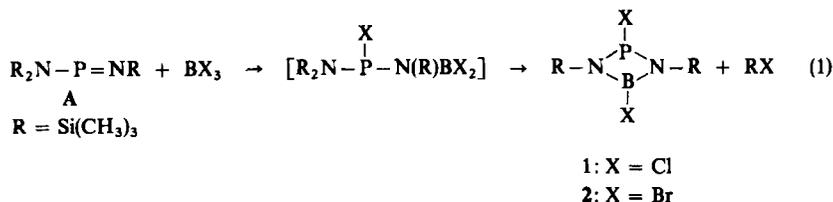
Reaction of an *N*-silylated Iminophosphine (Phospha(III)azene) with Halogen Compounds of Elements of Main Groups IV and VII

$R_2N-P=NR$ ($R = Si(CH_3)_3$) reacts with alkyl halides such as CCl_4 , $i-C_3H_7Br$, and C_2H_5I to give the 1,1-addition products at phosphorus, the iminophosphoranes $R_2N-P(X)R'=NR$ (3–5). Reaction of the acidic halides of silicon and tin with the iminophosphine results in the formation of the 1,2-addition products as intermediates; subsequent elimination of trimethylsilylhalide and tin dichloride, respectively, yields the diazaphosphasilacyclobutanes 6 and 7 and the iminodichlorophosphorane 10, respectively. With germanium tetrachloride, the 1,2-addition product 8 is obtained. Halogens react with the iminophosphine to produce the corresponding iminophosphoranes $R_2N-P(X_2)=NR$ ($X = F, Cl, Br, I$) (10–13) in quantitative yields. The bromo and iodo derivatives are decomposed below $100^\circ C$ and eliminate silicon halide to form the diazadiphosphetidines $(RN=P(X)-NR)_2$ ($X = Br, I$) (14, 15). The i. r. and n. m. r. spectra (1H , ^{29}Si , ^{31}P) are briefly discussed.

In Zusammenhang mit Arbeiten an Iminophosphinen (Phospha(III)azenen) interessierte uns das Verhalten dieser neuen Verbindungsklasse, speziell ihrer *N*-silylierten Vertreter, gegenüber Element-Halogenverbindungen.

¹⁾ Untersuchungen an Phosphazenen der KZ 2 und 3, VI; – V. Mitteil.: E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem. 87, 355 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 363 (1975). Auszugsweise vorgetragen: E. Niecke, W. Bitter und W. Flick, 2nd Symposium Inorg. Phosphorus Compounds, Prag 1974, Abstr. 5.6.

Wie wir am Beispiel der Umsetzung des [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)-phosphins (A)²⁾ mit Borhalogeniden als Vertreter acider, nicht oxidierender Säurehalogenide zeigten, verläuft die Reaktion unter Spaltung einer Silicium-Stickstoff-Bindung und Bildung des entsprechenden Vierringheterocyclus³⁾.

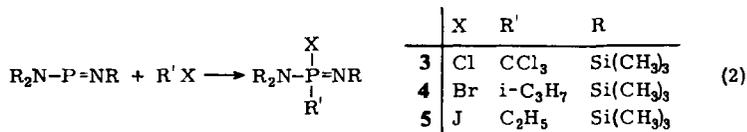


Um die Frage zu klären, in wieweit sich der bei den Borhalogeniden aufgezeigte Syntheseweg von P-N-Vierringheterocyclen verallgemeinern läßt bzw. zu welchen Konkurrenzreaktionen das Phospha(III)azen befähigt ist, haben wir die Reaktionen dieser Verbindung gegenüber weiteren Halogeniden untersucht. Hierbei erschienen Halogenide der IV. Hauptgruppe als besonders geeignet, einerseits aufgrund ihrer abgestuften Acidität und zum anderen wegen der Möglichkeit eines oxidativen Angriffs am Phosphor.

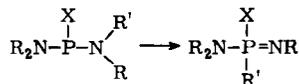
Für die Reaktion des Iminophosphins mit Halogenverbindungen ist für den Imin-Stickstoff, entsprechend der ylidischen Grenzstruktur, ein nucleophiles Verhalten zu erwarten.



Wie wir bereits erwähnten, setzt sich Tetrachlorkohlenstoff mit dem Iminophosphin zum Chlor(trichlormethyl)iminophosphoran 3 um²⁾. In gleicher Weise reagieren auch Brom- und Jodalkylverbindungen, die in 1,1-Stellung am Phosphor unter Erhaltung der Phosphazenenstruktur addiert werden.



Diese Befunde wären bei einem ionischen Reaktionsablauf bei der für das Ylid bei 3 und 4 zu erwartenden N-Alkylierung nur über eine anschließende 1,2-Isomerisierung verständlich.



In der Reaktion (2) müßte sogar intermediär entsprechend dem Reaktionsablauf nucleophiler Aminophosphine⁴⁾ eine N-Cl-Bindung geknüpft werden, was allein aufgrund eines Vergleichs der Bindungsenergien von CCl und NCl (CCl₄ = 78, NCl₃ = 46 kcal/mol)⁵⁾ unwahrscheinlich ist.

²⁾ E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.* **85**, 586 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 585 (1973); O. J. Scherer und N. Kuhn, *Chem. Ber.* **107**, 2123 (1974).

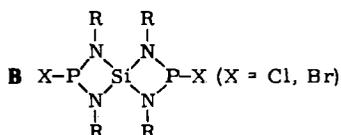
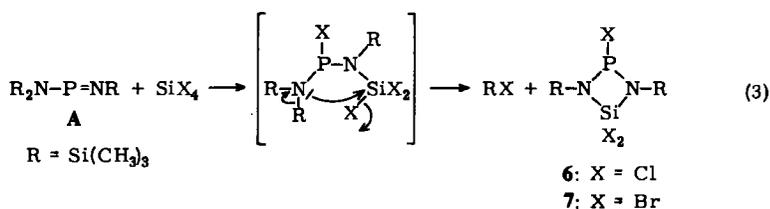
³⁾ E. Niecke und W. Bitter, *Angew. Chem.* **87**, 34 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 56 (1975).

⁴⁾ H. Hoffmann und H. J. Diehr, *Angew. Chem.* **76**, 944 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, (1964).

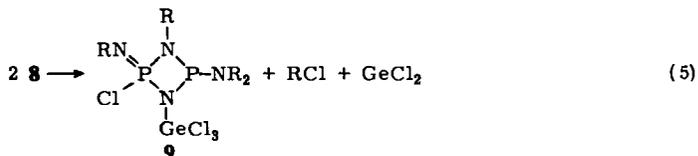
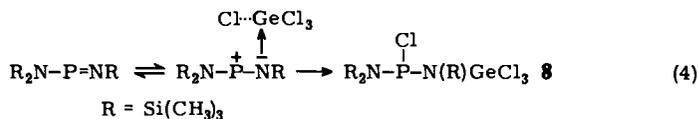
⁵⁾ F. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, Academic Press, New York 1958.

Für die Bildung der Produkte 3–5 muß daher auch ein radikalischer Reaktionsablauf in Erwägung gezogen werden. Hierfür sprechen mehrere Beobachtungen: Während die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Addition von Alkylbromid durch Temperaturerhöhung nur unwesentlich beeinflusst wird – Alkyljodid setzt sich bereits bei Raumtemperatur quantitativ um – beobachtet man einen relativ glatten Reaktionsablauf bei UV-Bestrahlung. Ganz typisch ist die Reaktion des Tetrachlorkohlenstoffs, der mit gealtertem Iminophosphin A bei 25°C stark exotherm reagiert, während die Umsetzung mit frisch dargestellter, hochreiner Ausgangsverbindung erst in siedendem CCl_4 abläuft.

Die Reaktion zwischen Iminophosphin A und Siliciumtetrachlorid und -tetrabromid läuft erst bei Temperaturen um 80°C mit merklicher Geschwindigkeit ab und führt in Analogie zu der Umsetzung mit den Borhalogeniden zur Bildung der 1,3-Diaza-2-phospha-4-silacyclobutane 6 und 7⁶⁾. Dabei ist für den Reaktionsablauf eine nucleophile Halogenverdrängung im Intermediärprodukt anzunehmen.



Verbindungen dieses Typs, mit einem PN_2Si -Skelett, wurden erstmals 1963 von Fink⁸⁾ dargestellt. Während das in der Siliciumtetrahalogenid-Reaktion primär zu erwartende 1,2-Additionsprodukt nicht faßbar ist, reagiert das durch den Ylid-Stickstoff leichter zu polarisierende Germaniumtetrachlorid bereits bei 0°C quantitativ zu dieser Zwischenstufe.



⁶⁾ Der nicht-polymere Anteil des Reaktionsrückstandes besteht zu ca. 5% aus der Spiroverbindung B⁷⁾.

⁷⁾ E. Niecke und W. Bitter, noch unveröffentlicht.

⁸⁾ W. Fink, Chem. Ber. 96, 1071 (1963).

10 und 11 sind bis zu Temperaturen um 230°C thermostabil. 12 und 13 zerfallen dagegen bereits bei 80 bzw. 30°C langsam unter Halogensilanabspaltung und Bildung der entsprechenden 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin-diimide 14 und 15. Verbindungen dieser Substanzklasse wurden kürzlich erstmals von Scherer¹²⁾ beschrieben.

Die Phosphor-Stickstoff-Heterocyclus 14 und 15 liegen, wie eine Analyse der NMR-Spektren zeigt, als *cis-trans*-Isomerenmischung vor, wobei dem bevorzugt gebildeten Isomeren die *cis*-Form zuzuschreiben ist.

Spektren

Allen IR-Spektren im Bereich von $1500-400$ (Tab. 1) gemeinsam sind die relativ lagekonstanten inneren Schwingungen der Trimethylsilylgruppe, deren Zuordnung aufgrund von Vergleichsmaterial als gesichert angesehen werden kann¹³⁾. Die Phosphazenenstruktur der Verbindungen äußert sich in einer intensiven IR-Absorption um 1350 cm^{-1} . Von den drei geforderten Si-N-Valenzschwingungen $\nu_{\text{as}}(\text{SiN})$, $\nu_{\text{s}}(\text{SiN})$ und $\nu(\text{SiN})$ ist erstere aufgrund ihrer hohen IR-Intensität und Lage um 1000 cm^{-1} leicht zu identifizieren. $\nu_{\text{s}}(\text{SiN})$ sollte eine der Absorptionen schwacher bzw. mittlerer Intensität im Bereich von $500-600\text{ cm}^{-1}$ angehören. Die für diese Grundschiwingung getroffene Zuordnung ist jedoch nur im Falle von 10 und 11 eindeutig, da für diese Verbindungen auch ein Raman-Spektrum vorliegt. Auf die Schwierigkeiten bei der Zuordnung von $\nu(\text{SiN})$, bei der Kopplungen nicht auszuschließen sind, ist verschiedentlich hingewiesen worden. Gleiches gilt auch für $\nu(\text{P-N})$, die nur in 10 und 11 aus dem Polarisationszustand der Raman-Linie zweifelsfrei zu identifizieren ist.

Die IR-Spektren der Phosphetidine 1, 2, 6 und 7 sowie die Raman-Spektren von 1 und 6 im Bereich von $1500-400\text{ cm}^{-1}$ sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die Zuordnung von drei der vier Ringvalenzschwingungen ergibt sich zweifelsfrei durch Vergleich der Spektren untereinander sowie ergänzende Raman-Messungen an 1 und 6. Bemerkenswert ist, daß $\nu_{\text{s}}(\text{BN})$ oberhalb von $\nu_{\text{as}}(\text{BN})$ anzutreffen ist. Ebenfalls in den Siliciumheterocyclus ist die höchste Skelettschwingung symmetrischer Natur, jedoch ist hier eine Unterscheidung zwischen $\nu(\text{SiN})$ und $\nu(\text{PN})$ aufgrund zu erwartender Kopplungseffekte nicht mehr sinnvoll. Die allen Verbindungen gemeinsame relativ lagekonstante Absorption um 780 cm^{-1} gehört möglicherweise der noch verbleibenden Gerüstschwingung an. Von den Element-Halogen-Valenzschwingungen sind $\nu(\text{BCl})$ bzw. $\nu(\text{BBr})$ nicht eindeutig festzulegen. Gesichert hingegen dürfte die Zuordnung von $\nu_{\text{as}}(\text{SiCl})$, $\nu_{\text{as}}(\text{SiBr})$ sowie die von $\nu(\text{PCl})$ sein, die aufgrund ihrer Lage und zu beobachtenden Intensitäten sich in den für diese Schwingungen zu erwartenden Frequenzbereich sinnvoll einordnen. In den Borheterocyclus beobachtet man darüber hinaus um 600 cm^{-1} eine starke und scharfe IR-Absorption, die aufgrund ihrer Kontur sowie der Anwesenheit einer hochfrequenten Satellitenbande der nichtebenen Ringdeformationsschwingung $\gamma[(\text{Cl}, \text{Br})\text{B}^{11(10)}\text{N}_2]$ zugeordnet werden muß.

Die beiden Banden hoher Intensität bei $1006, 929$ in 14 bzw. $999, 918\text{ cm}^{-1}$ in 15 sind mit Sicherheit auf Schwingungen des Ringgerüsts zurückzuführen.

Die in Tab. 3 aufgeführten NMR-Daten belegen in Übereinstimmung mit den Schwingungsspektren zweifelsfrei den strukturellen Aufbau der Verbindungen. So zeigen die ^1H - bzw. ^{29}Si -NMR-Spektren der Iminophosphorane das Signal der Trimethylsilyliminogruppe erwartungsgemäß als Dublett¹⁴⁾ ($^4J_{\text{HP}}$ bzw. $^2J_{\text{SiP}}$), das bei niederen Feldstärken erscheinende Signal der Bis(trimethylsilyl)aminogruppe mit wenigen Ausnahmen als Singulett. Die für das Difluoridderivat

¹²⁾ O. J. Scherer, P. Klusmann und N. Kuhn, Chem. Ber. 104, 552 (1974).

¹³⁾ H. Bürger, Organomet. Chem. Rev. A 3, 425 (1968).

¹⁴⁾ W. Buchner und W. Wolfsberger, Z. Naturforsch. 29 B, 328 (1974).

Tab. 1. IR-Spektren der Iminophosphorane 3–5 und 10–13 sowie Raman-Spektren von 10 und 11

	3	4	5	10	Raman	11	Raman	12	13	Zuordnung
	—	1463 m	—	—	—	—	—	—	—	
	—	1438 s	1445 m	—	—	—	—	—	—	
1440 Sch	—	1400 m	—	1440 Sch	—	1435 Sch	—	1440 Sch	1440 Sch	} $\delta_{as}(\text{SiCH}_3)$
1410 Sch	—	1410 Sch	—	1410 Sch	1412 m (dp)	1412 Sch	—	1405 Sch	1405 Sch	
—	—	1380 m	1372 m	—	—	—	—	—	—	
1365 sst	1335 sst	1315 sst	1342 sst	1336 m (dp)	1392 sst	1392 sst	1390 Sch (dp)	1333 sst	1312 sst	} $\nu(\text{P}=\text{N})$
1270 Sch	1265 Sch	1267 Sch	1270 Sch	1268 ss	1272 Sch	1272 Sch	1275 ss	1270 Sch	1270 Sch	
1255 sst	1252 Sch	1254 sst	1255 sst	1254 s (dp)	1257 sst	1257 sst	1255 s (dp)	1253 sst	1254 sst	} $\delta_s(\text{SiCH}_3)$
1245 Sch	1245 sst	1248 Sch	1245 Sch	—	1248 Sch	1248 Sch	—	1245 Sch	—	
—	1155 s	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	1080 s	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	1032 m	1014 st	—	—	—	—	—	—	—	
1003 sst	972 sst	970 sst	1010 sst	1010 ss	1035 sst	1035 sst	1034 s (dp)	1002 sst	988 sst	$\nu_{as}(\text{SiN})$
—	—	—	516 sst	520 s (dp)	933 sst	933 sst	932 ss	465 st	—	$\nu_{as}(\text{PX})$
492 sst	490 st	—	405 m	406 sst (p)	—	—	—	—	—	$\nu_t(\text{PX})$
—	880 Sch	880 Sch	880 Sch	880 ss	875 Sch	875 Sch	—	880 Sch	880 Sch	} $\rho_{as}(\text{SiCH}_3)$
848 sst, br	844 sst, br	845 sst, br	845 sst, br	850 Sch	844 sst, br	844 sst, br	842 m (dp)	846 sst, br	845 sst, br	
835 sst, br	830 Sch	830 Sch	830 Sch	833 m (dp)	825 sst, br	825 sst, br	822 Sch	—	—	
795 st	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$\nu_{as}(\text{CCl})$
765 st	769 m	774 m	771 m	771 m	770 m	770 m	759 m (dp)	772 m	770 Sch	} $\rho_t(\text{SiCH}_3)$
—	748 m	752 m	752 m	752 m	755 m (dp)	755 m—st	738 m (p)	753 m—st	754 m	
—	—	—	—	—	740 s (p)	738 m	738 m (p)	—	—	$\nu(\text{P}=\text{N})$
728 m	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$\nu(\text{P}=\text{C})$
690 Sch	696 m	700 s	698 Sch	698 Sch	700 Sch	700 Sch	—	698 Sch	700 Sch	} $\nu_{as}(\text{SiC}), \nu_t(\text{SiC})$ $\nu(\text{SiN})$
670 m	671 m	678 m	678 st	678 st	685 m—st	685 m—st	686 m (dp)	674 m—st	669 m	
655 Sch	652 m	655 m	652 m	652 m	645 m	645 m	648 sst (p)	648 s	645 s	
633 s	628 m	639 m	628 m	629 s (dp)	628 m	628 m	—	—	—	
610 s	—	623 s	—	—	—	—	—	612 s	621 s—m	
580 m	552 m	565 m	594 m	594 m	595 st (p)	590 s	588 st (p)	—	—	$\nu_t(\text{SiN})$
523 st	513 m	491 st	—	—	538 st	538 st	538 st (p)	—	—	
—	—	450 m	—	—	480 st	480 st	480 ss	—	—	
—	402 s	425 m	—	—	405 s	405 s	408 s	—	—	

Tab. 2. IR-Spektren der Phosphetidine 1, 2, 6 und 7 sowie Raman-Spektren von 1 und 6

1		2		6		7		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	IR	
1410 m	1411 m (dp)	1408 m	1408 m	1408 m	1410 m (dp)	1406 m	1406 m	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
1254 sst	1253 s (dp)	1251 sst	1254 s	1265 Sch	1262 s	1262 Sch	1262 Sch	
1302 m	1303 ss (p)	1285 Sch	1285 Sch	1254 sst	1255 s	1253 sst	1253 sst	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1280 st	1281 m (p)	1270 st	1270 st	1120 m	1124 m (p)	1112 m	1112 m	
1224 sst	1225 s (dp)	1217 sst	1217 sst	1002 sst	1005 ss (dp)	995 sst	995 sst	$\nu_s(\text{Ring})$ [für 1, 2: $\nu(\text{BN})$]
1080 Sch	1065 ss (dp)	1050 Sch	1050 Sch	878 sst	880 ss	870 sst	870 sst	
1064 sst	860 Sch	—	—	—	—	—	—	$\nu_{as}(\text{Ring})$
843 sst, br	843 m (dp)	844 sst, br	844 sst, br	843 sst, br	845 s (dp)	843 sst, br	843 sst, br	
828 Sch	843 m (dp)	825 Sch	825 Sch	825 Sch	825 Sch	825 Sch	825 Sch	$\nu(\text{BCl})?$
791 m - st	790 s (p)	778 m	778 m - st	780 m	780 ss	778 m	778 m	
755 st	756 s (dp)	756 st	756 m - st	756 m - st	758 s (dp)	754 m - st	754 m - st	$\rho_{as}(\text{CH}_3)$
690 m	733 s (dp)	725 s	725 s	720 m	724 s (dp)	720 m	720 m	
641 m	693 st (dp)	690 m	690 m	692 m	694 m - st (dp)	692 m	692 m	$\nu_{as}(\text{SiC})$
630 Sch	628 sst (p)	642 m - st	642 m - st	636 m	636 m	635 m	635 m	
615 s - m	601 s (dp)	631 Sch	631 Sch	651 s	652 sst (p)	651 s - m	651 s - m	$\nu(\text{SiN})$
599 st	601 s (dp)	593 s - m	593 s - m	617 m	617 m	603 m	603 m	
452 m	455 st (p)	—	—	590 sst	590 ss	513 sst	513 sst	$\gamma[(\text{Cl}, \text{Br})\text{BN}_2]$
438 st	440 m - st (dp)	—	—	469 st	473 m - st (p)	—	—	
				402 m - st	405 st (p)	547 s	547 s	$\nu_{as}(\text{SiCl})$ bzw. $\nu_{as}(\text{SiBr})$
				—	—	476 m	476 m	
				—	—	406 s	406 s	$\nu(\text{PCl})$

Tab. 3. NMR-Daten der dargestellten Verbindungen

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ [ppm] (SiCH_3)	$^4J_{\text{HP}}$ [Hz] (HCSiNP)	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm]	$^2J_{\text{SiP}}$ [Hz]
3	-0.50	—	-3.8	-7.1	a)
	-0.12	a)		7.0	17.8
4	-0.30	—	-19.7	-6.7	a)
	-0.07	0.62		10.6	18.1
5	-0.40	—	8.9	-6.6	a)
	-0.07	a)		9.6	18.4
6	-0.28	0.73	-172.7	-7.5	8.4
7	-0.28	0.72	-197.9	-8.6	7.8
8	-0.42	1.90	-173.9	-9.8	14.1
	-0.51	2.88		-15.0	17.1
11 ^{b)}	-0.29	—	14.4	-11.0	a)
	-0.04	0.60		8.5	26.2
10	-0.32	—	24.0	-11.1	a)
	-0.11	0.82		6.1	13.0
12	-0.47	—	85.0	-11.6	1.2
	-0.14	0.82		5.1	9.3
13	-0.41	—	227.8	-11.0	1.0
	-0.16	0.82		4.6	7.8
14 (cis)	-0.40	0.3	70.2	-10.0	a)
	-0.11	a)		6.7	20.8
14 (trans)	-0.41	0.35	71.0	-10.1	a)
	-0.11	a)		6.3	21.4
15 (cis)	-0.43	0.3	128.4	-10.4	a)
	-0.12	a)		6.8	17
15 (trans)	-0.43	—	129.3	-10.5	a)
	-0.12			6.4	18

a) Nicht aufgelöst.

b) $^5J_{\text{H,F}} = 0.85$ Hz, $\delta(^{19}\text{F}) = 51.2$ ppm (CFCl_3 intern), $^1J_{\text{PF}} = 1027$ Hz.

11 nur im Protonenspektrum zu beobachtende Tripletstruktur des Signals der Bis(trimethylsilyl)-aminogruppe sollte auf eine H-F-Wechselwirkung über den Raum zurückzuführen sein. Während sich $^4J_{\text{HP(HCSiN=P)}}$ als weitgehend unempfindlich gegenüber einer Änderung der Substituenten am Phosphor erweist, variiert $^2J_{\text{SiP(SiN=P)}}$ zwischen 7.8 (13) und 26.2 Hz (11). Die hierbei für die Dihalogenverbindungen zu beobachtende nahezu lineare Abhängigkeit zwischen der Silicium-Phosphor-Kopplung und der Elektronegativität der Halogenatome läßt sich unter der Annahme einer Kontakt-Wechselwirkung durch eine gleichartige Hybridisierung des jeweils zentralen Stickstoffatoms deuten¹⁵⁾. Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Resonanzsignale der Iminophosphorane 3–5, 8 und 11 fallen in den für diesen Verbindungstyp zu erwartenden Energiebereich¹⁶⁾. Für die Brom- und Jodverbindungen 12–15 beobachtet man hingegen eine Frequenzverschiebung zu höheren bzw. extrem hohen Feldstärken ($13 \delta(^{31}\text{P}) = +227.8$ ppm), was möglicherweise durch die Anwesenheit tief liegender elektronisch angeregter Zustände begründet ist¹⁷⁾. Das Diazadiphosphetidin 14 zeigt im Bereich der am Ring gebundenen Trimethylsilylgruppe zwei sich überlagernde Triplets,

¹⁵⁾ E. G. Finer und R. K. Harris, Prog. Nucl. Mag. Reson. Spectrosc. 6, 61 (1971).

¹⁶⁾ M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, L. H. Letcher, V. Mark und J. R. van Wazer, Top. Phosphorus Chem. 5, 236 (1967); M. Bermann, ebenda 7, 325 (1972); G. Mavel, Annu. Rep. NMR Spectrosc. 5b, 95 (1973).

¹⁷⁾ J. R. van Wazer und L. H. Letcher, Top. Phosphorus Chem. 5, 169 (1967).

die in Übereinstimmung mit dem ^{31}P - und ^{29}Si -Spektrum das Vorliegen eines *cis-trans*-Isomeren-gemisches anzeigen. Ordnet man das bei tieferem Feld erscheinende Triplett versuchsweise der *cis*-Form zu¹⁸⁾, so stellt dieses Isomere das unter den gewählten Reaktionsbedingungen bevorzugt gebildete dar. Bei dem entsprechenden Jodderivat lassen sich lediglich im ^{31}P -Spektrum zwei Resonanzsignale (Intensitätsverhältnis 9 : 1) nachweisen, die in Anlehnung an das ^{31}P -Spektrum von 14 der *cis*- (128.4 ppm) bzw. *trans*-Form (129.3 ppm) zugeordnet werden.

Herrn Professor Dr. O. Glemser sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für großzügige Unterstützung.

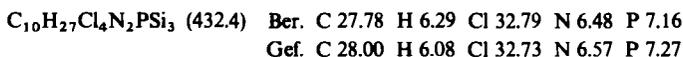
Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in Inert-Gas-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet.

Infrarot-Spektren: in flüssiger Phase kapillar und in fester Phase in Nujol bzw. Kel-F Öl zwischen KBr-Platten, Perkin-Elmer Gitterspektrometer Modell 125. — Massenspektren: Atlas CH-5, 70 eV. — ^1H -NMR-Spektren: Bruker E-60 Kerninduktionsspektrometer; ^{31}P -NMR- und ^1H -entkoppelte ^{29}Si -NMR Spektren: PFT-Technik, Bruker HX-8; 30proz. Lösungen in CH_2Cl_2 (^1H), in C_6H_{12} (^{31}P) bzw. 70proz. Lösungen in C_6F_6 (^{29}Si), Raumtemp. TMS als interner (^1H , ^{29}Si) bzw. 85proz. Phosphorsäure als externer Standard (^{31}P).

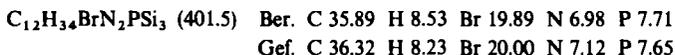
[*Bis(trimethylsilyl)amino*]chlor(*trichlormethyl*)(*trimethylsilylimino*)phosphoran (3): 150 ml siedender Tetrachlorkohlenstoff wird unter Rühren innerhalb 1 h tropfenweise mit 0.05 mol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$ (A) versetzt. Unumgesetztes CCl_4 wird bei Raumtemp. im Ringpumpenvakuum (3 Torr) abgezogen und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert destilliert. Ausb. 19 g (87%, bezogen auf eingesetztes Iminophosphin); Sdp. 118–120°C/0.1 Torr.

Massenspektrum: $m/e = 430, 432, 434, 436 \text{ M}^+$ (3%, 4%, 3%, 1%); 415, 417, 419, 421, 423 $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (20, 25, 14, 3, 1); 395, 397 $\text{M}^+ - \text{Cl}$ (1, 1); 380, 382, 384 $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{Cl}$ (2, 2, 1); 313, 315 $\text{M}^+ - \text{CCl}_3$ (14, 5); 226, 228 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNPCINHSi}(\text{CH}_3)_2$ (100, 34) und weitere Bruchstücke.



[*Bis(trimethylsilyl)amino*]bromisopropyl(*trimethylsilylimino*)phosphoran (4): Äquivalente Mengen (0.05 mol) Aminophosphin und Isopropylbromid werden mit einer Hg-Hochdrucklampe (Philips SP 500 Watt) bei 50°C unter Rühren 2 h bestrahlt. Die Vakuumdestillation liefert 15.5 g (77%), Sdp. 82–83°C/0.1 Torr.

Massenspektrum: $m/e = 400, 402 \text{ M}^+$ (17%, 19%); 385, 387 $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (93, 100); 357, 359 $\text{M}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (2, 2); 327, 329 $\text{M}^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (10, 11); 312 $\text{M}^+ - \text{Br}$ (49); 313, 315 $\text{M}^+ - \text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ (2, 2); 306 $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{Br}$ (2) und weitere Bruchstücke. — ^1H -NMR: $\text{CCH}_3 \delta = -1.12$ und -1.23 , $\text{CH} -2.23$ ppm; $^3J_{\text{HH}} 6.9$, $^2J_{\text{HP}} 11$, $^3J_{\text{HP}} 21.6$ und 26.4 Hz.



Äthyl[*bis(trimethylsilyl)amino*]jod(*trimethylsilylimino*)phosphoran (5): Zu 0.05 mol Iminophosphin werden bei Raumtemp. unter Rühren 0.05 mol Äthyljodid getropft. Dann wird noch 1 h nachgerührt und anschließend fraktioniert destilliert. Ausb. 19.5 g (90%), Sdp. 86°C/0.1 Torr.

¹⁸⁾ C. D. Flint, E. H. M. Ibrahim, R. A. Shaw, B. C. Smith und C. P. Thakur, J. Chem. Soc. A 1971, 3513.

Massenspektrum: $m/e = 434 M^+$ (1%), $419 M^+ - CH_3$ (46), $405 M^+ - C_2H_5$ (1), $307 M^+ - J$ (100) sowie weitere Bruchstücke. — 1H -NMR: CCH_3 $\delta = -1.05$, CH_2 -2.47 ppm; $^3J_{HH}$ 7.6, $^2J_{HP}$ 12.9, $^3J_{HP}$ 24.6 Hz.

$C_{11}H_{32}JN_2PSi_3$ (434.5) Ber. C 30.41 H 7.42 J 29.21 N 6.45 P 7.13

Gef. C 30.16 H 7.29 J 28.62 N 6.50 P 7.00

2,4,4-Trichlor-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (6) und 2,4,4-Tribrom-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (7): 0.05 mol $(Me_3Si)_2NPNSiMe_3$ werden mit der molaren Menge $SiCl_4$ bzw. $SiBr_4$ 20 h unter Rühren erhitzt (Badtemp. $80^\circ C$). Das entstandene Trimethylsilylhalogenid wird bei Raumtemp. weitgehend abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 7.0 g (41%) 6 mit Sdp. $53-55^\circ C/0.2$ Torr bzw. 15 g (63%) 7 mit Sdp. $82-83^\circ C/0.1$ Torr.

6: Massenspektrum: $m/e = 338, 340, 342, 344 M^+$ (24%, 25%, 9%, 1%); $323, 325, 327, 329 M^+ - CH_3$ (96, 100, 43, 6); $303, 305, 307, M^+ - Cl$ (85, 77, 17); $278, 280, 282, 284 M^+ - HN(CH_3)_2, CH_3$ (11, 12, 4, 1) und weitere Bruchstücke.

$C_9H_{27}Cl_3N_2PSi_3$ (339.8) Ber. C 21.20 H 5.33 Cl 31.29 N 8.24 P 9.11

Gef. C 21.85 H 5.39 Cl 30.28 N 7.65 P 8.61

7: Massenspektrum: $m/e = 470, 472, 474, 476 M^+$ (0.2%, 0.6%, 0.6%, 0.2%); $455, 457, 459, 461 M^+ - CH_3$ (1, 3, 3, 1); $410, 412, 414, 416 M^+ - HN(CH_3)_2, CH_3$ (3, 10, 10, 4); $391, 393, 395 M^+ - Br$ (49, 100, 57); $376, 378, 380 M^+ - CH_3Br$ (1, 3, 1) und weitere Bruchstücke.

$C_9H_{27}Br_3N_2PSi_3$ (473.2) Ber. C 15.23 H 3.83 Br 50.66 N 5.92 P 6.55

Gef. C 14.81 H 3.67 Br 48.03 N 5.90 P 6.30

[Bis(trimethylsilyl)amino]chlor[(trichlorgermyl)(trimethylsilyl)amino]phosphin (8): 0.05 mol $(Me_3Si)_2NPNSiMe_3$ werden bei $0^\circ C$ tropfenweise mit der äquimolaren Menge $GeCl_4$ versetzt. Die Lösung wird unter Rühren auf Raumtemp. gebracht und 1 h auf dieser Temp. gehalten. Die Umsetzung verläuft quantitativ. Eine Destillation ist aufgrund der leichten Zersetzbarkeit der Substanz nicht möglich.

Die Verbindung lieferte kein reproduzierbares Massenspektrum. — IR: ≈ 2970 Sch, ≈ 2960 st, ≈ 2900 m, ≈ 2850 s, ≈ 2790 s $\nu(CH)$; ≈ 1440 Sch, 1403 s $\delta_{as}(CH_3)$; 1268 Sch, 1254 sst $\delta_s(CH_3)$; 992 m, 937 st $\nu_{as}(PNSi)$, $\nu_{as}(SiN)$; 880 Sch, 845 sst, br, 825 Sch $\rho_{as}(CH_3)$; 785 Sch; 758 m, 733 m $\rho_s(CH_3)$; 680 m, 648 m, 633 m $\nu(SiC)$; 591 s; 451 st $\nu_{as}(GeCl)$; 418 cm^{-1} m-st $\nu(PCI)$.

$C_9H_{27}Cl_4GeN_2PSi_3$ (492.9) Ber. C 21.93 H 5.52 Cl 28.77 N 5.68 P 6.28

Gef. C 21.65 H 5.64 Cl 26.85 N 6.02 P 6.07

[Bis(trimethylsilyl)amino]difluor(trimethylsilylimino)phosphoran (11)¹⁰⁾: In die Lösung von 0.05 mol $(Me_3Si)_2NPNSiMe_3$ in 30 ml $CFCl_3$ leitet man unter Rühren und Kühlen ($-76^\circ C$) 150 ml/min eines N_2/F_2 -Gasgemisches ($N_2 : F_2 = 10 : 1$). Die Reaktion wird 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt und bei quantitativem Umsatz abgebrochen. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemp. abgezogen und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert: 13.8 g (87%), Sdp. $74-75^\circ C/10$ Torr.

Massenspektrum: $m/e = 316 M^+$ (6%), $301 M^+ - CH_3$ (100), $286 M^+ - 2CH_3$ (1), $229 (CH_3)_3SiNPF_2NHSi(CH_3)_2$ (56) und weitere Bruchstücke.

$C_9H_{27}F_2N_2PSi_3$ (316.5) Ber. C 34.15 H 8.59 F 12.00 N 8.85 P 9.79

Gef. C 34.07 H 8.71 F 11.70 N 8.68 P 9.85

[Bis(trimethylsilyl)amino]dichlor(trimethylsilylimino)phosphoran (10)

a) Zu 0.05 mol $(Me_3Si)_2NPNSiMe_3$ wird unter Rühren und Kühlung ($0^\circ C$) die äquimolare Menge $SnCl_4$ in 50 ml Petroläther getropft. Die Lösung wird unter Rühren auf Raumtemp.

gebracht und anschließend vom Lösungsmittel weitgehend befreit. Durch fraktionierende Vakuumdestillation erhält man 11 g (62%) **10**, Sdp. 84–85°C/0.1 Torr.

b) Analog **11** mit N_2/Cl_2 . Aus 0.05 mol Iminophosphin erhält man 16 g (92%) Produkt. – Massenspektrum: $m/e = 348, 350 \text{ M}^+$ (6%, 4%); 333, 335, 337 M^+ – CH_3 (100, 75, 18); 261, 263, 265 und weitere Bruchstücke.

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PSi}_3$ (349.45) Ber. C 30.93 H 7.79 Cl 20.29 N 8.02 P 8.86
Gef. C 31.26 H 7.67 Cl 19.22 N 7.89 P 8.88

[*Bis(trimethylsilyl)amino*]dibrom(trimethylsilylimino)phosphoran (**12**) und [*Bis(trimethylsilyl)amino*]dijod(trimethylsilylimino)phosphoran (**13**): Zu 0.05 mol Halogen, gelöst in 150 ml $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, läßt man unter Kühlung (Eis/Kochsalz) und kräftigem Rühren langsam die molare Menge $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$ in 50 ml $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ tropfen. Der Endpunkt der Reaktion ist an der fast vollständigen Entfärbung der Reaktionslösung erkennbar. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt **12** bzw. **13** als leicht bzw. hoch viskoses Öl. Eine destillative Reinigung ist aufgrund der oberhalb 80°C (von **12**) bzw. 30°C (von **13**) einsetzenden Zersetzung nicht möglich. Die Massenspektren zeigen im wesentlichen die Fragmentierung der Thermolyseprodukte **14** bzw. **15**.

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{N}_2\text{PSi}_3$ (438.35) Ber. C 24.66 H 6.21 Br 36.46 N 6.39 P 7.06
Gef. C 24.94 H 6.15 Br 34.91 N 6.06 P 7.34

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{J}_2\text{N}_2\text{PSi}_3$ (532.35) Ber. C 20.31 H 5.11 J 47.68 N 5.26 P 5.82
Gef. C 20.46 H 5.15 J 44.95 N 5.53 P 5.95

2,4-Dibrom-1,3-bis(trimethylsilyl)-2,4-bis(trimethylsilylimino)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (**14**) und 2,4-Dijod-1,3-bis(trimethylsilyl)-2,4-bis(trimethylsilylimino)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (**15**): 0.03 mol **12** werden bei 120–130°C und 0.5 Torr innerhalb von 10 min thermisch zersetzt. Die sich anschließende Destillation liefert bei 123–125°C/0.1 Torr 7.2 g (84%) in der Vorlage kristallisierendes farbloses Produkt in Form eines *cis-trans*-Isomerengemisches (*cis* : *trans* = 3 : 2). Schmp. 88–89°C.

Massenspektrum: $m/e = 568, 570, 572 \text{ M}^+$ (5%, 9%, 6%); 553, 555, 557 M^+ – CH_3 (47, 100, 61); 489, 491 M^+ – Br (5, 5); 474, 476 M^+ – CH_3Br (2, 3); 466, 468, 470 M^+ – $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$, CH_3 (4, 9, 5); 402, 404 M^+ – $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$, Br (32, 35) und weitere Bruchstücke. – IR: $\approx 2955 \text{ m } \nu_{\text{as}}(\text{CH})$; $\approx 2795 \text{ s } \nu_{\text{s}}(\text{CH})$; $\approx 1440 \text{ Sch}$, $\approx 1400 \text{ Sch } \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; 1355–1370 sst, br $\nu(\text{P}=\text{N})$; 1252 sst, 1242 Sch $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$; 1118 s–m; 1005 sst, 929 st $\nu(\text{Ring})$; 842 sst, br, 825 Sch $\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; 751 st $\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$; 681 m, 649 st $\nu(\text{SiC})$; 586 st; 562 Sch; 453 cm^{-1} st $\nu(\text{PBr})$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_4$ (570.5) Ber. C 25.26 H 6.36 Br 28.01 N 5.26 P 10.86
Gef. C 25.34 H 6.51 Br 27.78 N 5.02 P 10.85

In entsprechender Weise erhält man durch Thermolyse bei 60°C aus 0.03 mol **13** durch Sublimation (0.1 Torr) 7.9 g (79%) **15** als hellgelben kristallinen Feststoff, der zu 90% in der *cis*-Form vorliegt. Schmp. 118–121°C (Zers.).

Massenspektrum: $m/e = 664 \text{ M}^+$ (0.5%), 649 M^+ – CH_3 (13), 537 M^+ – J (100), 450 M^+ – J, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ (4), 410 M^+ – 2J (28), 395 M^+ – CH_3J , J (28) und weitere Bruchstücke. – IR: $\approx 2955 \text{ m } \nu_{\text{as}}(\text{CH})$; $\approx 2795 \text{ s } \nu_{\text{s}}(\text{CH})$; $\approx 1440 \text{ Sch}$, $\approx 1405 \text{ Sch } \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; 1365 Sch – 1348 sst $\nu(\text{P}=\text{N})$; 1253 sst, 1247 Sch $\delta(\text{CH}_3)$; 1050 s–m; 999 sst, 918 st $\nu(\text{Ring})$; 845 sst, br, 822 Sch $\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; 753 m–st $\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$; 720 s; 684 s–m, 648 st, 615 ss $\nu(\text{SiC})$; 574 st; 551 s–m; 450 cm^{-1} s–m.

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{J}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_4$ (664.5) Ber. C 21.69 H 5.46 J 38.19 N 8.43 P 9.32
Gef. C 21.55 H 5.62 J 37.85 N 8.28 P 9.20