

Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XVI¹⁾

Neue Diazadiphosphetidine

Otto J. Scherer* und Günter Schnabl

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 21. Januar 1976

P-Methyl-diazadiphosphetidine des Typs 2 und 5 entstehen durch Umsetzung eines Phosphatriazens mit Dichlormethylphosphin, durch Cyclisierung des Bis(*tert*-butylamino)methylphosphins mit Phosphorhalogeniden oder durch Grignardierung von *P*-Chlor-diazadiphosphetidinen. 2 und 5 lassen sich mit Chalkogenen zu den Diazadiphosphetidin-mono- und -dichalkogeniden 6 und 7 ($X = O \rightarrow Te$), durch Trimethylsilylazid zum Diazadiphosphetidin-diimid 7e oxidieren. Mit Methylhalogeniden bilden 2 und 5 die cyclischen Phosphoniumsalze 8 und 9. 2 und $AlCl_3$ ergeben das erste 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin-2-ylum-Salz 12, eine Phosphor-Stickstoff-Verbindung bei der ein Phosphoratom zweifach koordiniert ist.

Elementorganic Amine/Imine Compounds, XVI¹⁾

New Diazadiphosphetidines

The *P*-methyl-diazadiphosphetidines 2 and 5 are formed by the reaction of a phosphatriazene with dichloromethylphosphine, by cyclization of the bis(*tert*-butylamino)methylphosphine with phosphorus halides or by Grignard reaction of *P*-chloro-diazadiphosphetidines. 2 and 5 can be oxidized to the diazadiphosphetidine-mono- and -dichalcogenides 6 and 7 ($X = O \rightarrow Te$), trimethylsilylazide oxidizes 5 to the diazadiphosphetidine-diimide 7e. With methylhalides 2 and 5 form the cyclic phosphonium salts 8 and 9. 2 and $AlCl_3$ yield the first 1,3,2,4-diazadiphosphetidine-2-ylum salt 12, a phosphorus nitrogen compound in which one phosphorus atom has the coordination number two.

Diazadiphosphetidine (XPNR)₂ sind bislang nur an Hand solcher Beispiele beschrieben, bei denen X einen Liganden mit mindestens einem „freien“ Elektronenpaar darstellt²⁾. Von den wenigen bekannten Verbindungen wurde beim (CIPNC₄H₉-t)₂^{3,4)} erstmals die Isomerenform (*cis*-Isomeres) durch eine Röntgenstrukturanalyse⁵⁾ bestimmt. Neuerdings wird dieser Substanzklasse auch in bindungstheoretischer Hinsicht starkes Interesse entgegengebracht⁶⁾.

¹⁾ XV. Mitteil.: O. J. Scherer und N. Kuhn, J. Organomet. Chem. 82, C 3 (1974).

²⁾ I. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Part 2, Wiley, London 1970. –

^{2b)} D. A. Armitage, Inorganic Rings and Cages, Edward Arnold, London 1972.

³⁾ O. J. Scherer und P. Klusmann, Angew. Chem. 81, 743 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 752 (1969).

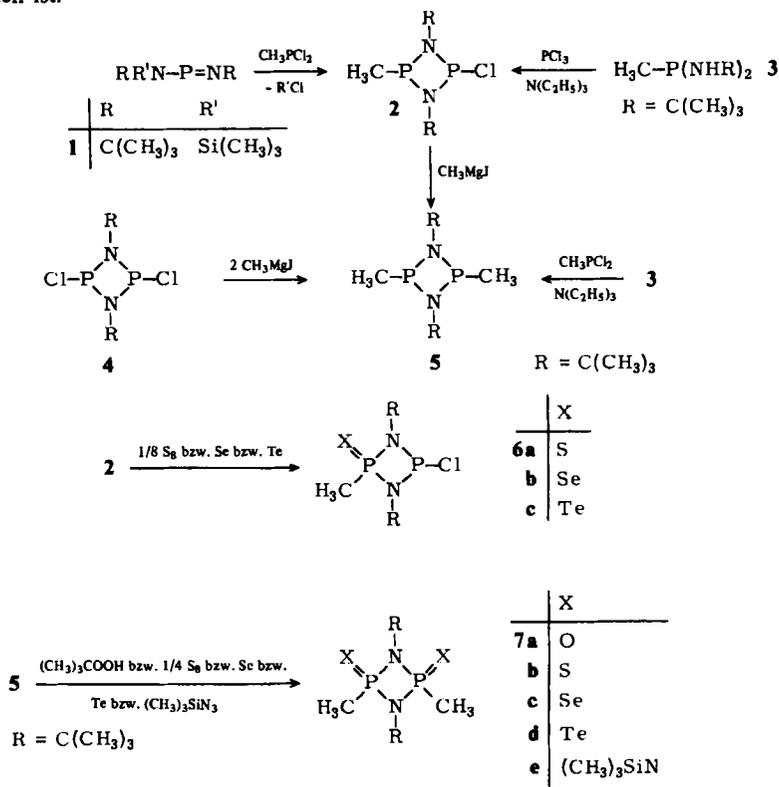
⁴⁾ R. Jefferson, J. F. Nixon, T. M. Painter, R. Keat und L. Stobbs, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1414.

⁵⁾ ^{5a)} K. W. Muir und J. F. Nixon, Chem. Commun. 1971, 1405. – ^{5b)} K. W. Muir, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 259.

⁶⁾ P. G. Perkins, Phosphorus 5, 31 (1974).

P-Methyl-diazadiphosphetidine

1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4-methyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (**2**) entsteht sowohl durch Umsetzung des Phosphatriazens **1** mit CH_3PCl_2 als auch durch eine gezielte Ringschlußreaktion des Bis(*tert*-butylamino)methylphosphins (**3**) mit PCl_3 . **2** und **4** können ihrerseits durch Grignardierung mit CH_3MgI in das 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (**5**) übergeführt werden, dessen Synthese auch aus **3** und CH_3PCl_2 möglich ist.

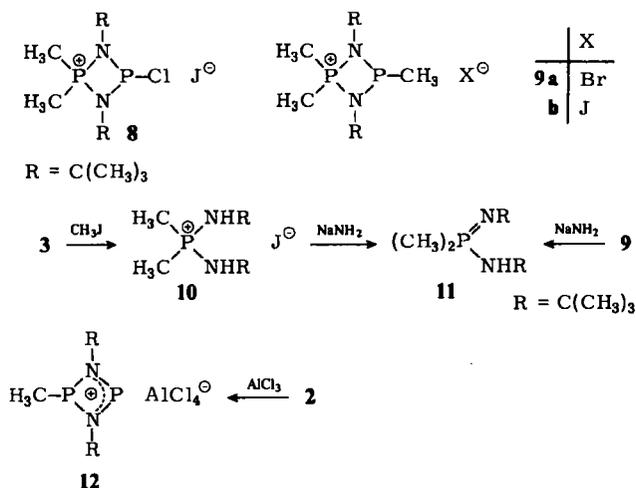


2 und **5**, das sogar kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden kann, lassen sich zu den Diazadiphosphetidin-monochalkogeniden **6** bzw. -dichalkogeniden **7**, von denen bislang nur Sauerstoff- und Schwefelverbindungen bekannt waren²⁾, oxidieren. Während **6a**–**6c** als *cis-trans*-Isomerenmischung (für $\text{X} = \text{O}$ ergab die Oxidation mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ bei tiefen Temp. kein befriedigendes Ergebnis) anfallen, liegen **7a**–**7e** zunächst ausschließlich in einer Isomerenform vor. Versuche, **7e** durch Entsilylierung in die zu **7a**–**7e** isoelektronische Stammverbindung ($\text{X} = \text{NH}$) zu überführen, verliefen nicht im gewünschten Sinne. Sowohl bei **6** als auch bei **7** nimmt die thermische Beständigkeit beim Ersatz des Schwefels gegen dessen schwerere Homologen ab. Die wenigen bislang in der Literatur^{7,8)}

⁷⁾ K. J. Irgolic, *The Organic Chemistry of Tellurium*, S. 256, Gordon and Breach, New York 1974.

⁸⁾ R. Goetze, H. Nöth und D. S. Payne, *Chem. Ber.* **105**, 2637 (1972).

beschriebenen Phosphortelluride sind meist äußerst instabil. Während **6c** in Lösung bei ca. 6°C rasch Zersetzung unter Tellurabscheidung erleidet, kann **7d** bei dieser Temperatur einige Zeit aufbewahrt werden. Im verschlossenen Kolben sind die gelben Kristalle der Tellurverbindungen **6c** und **7d** sogar monatelang unzersetzt bei Raumtemperatur lagerfähig.



2 bzw. **5** bilden mit Methylhalogeniden die cyclischen Phosphoniumsalze **8** bzw. **9**. **9** ergab bei Umsetzung mit NaNH_2 bislang kein $\text{P}=\text{CH}_2$ -Ylid, vielmehr entstand unter Ringspaltung das Aminoiminophosphoran **11**, das seinerseits auch direkt aus **3** über die Stufe des Phosphoniumsalzes **10** darstellbar ist.

2 und AlCl_3 bilden das Phospheniumsalz **12**, einen neuen Vertreter der hochaktuellen Substanzklasse der zweifach koordinierten Phosphenium-Ionen⁹⁾. Für die angegebene Konstitution der in Äther, Pentan und Benzol unlöslichen, in CH_2Cl_2 und CH_3CN löslichen Phosphor-Stickstoff-Verbindung der Koordinationszahl 2 sprechen folgende Befunde: Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man eine Tieffeldverschiebung des P^{\oplus} -Dubletts, während das Signal der CH_3P -Gruppe im Vergleich zum Ausgangsprodukt **2** nahezu die gleiche chemische Verschiebung aufweist¹⁰⁾. Das AlCl_4^{\ominus} -Ion läßt sich durch ν_3 bei 490 cm^{-1} nachweisen. Leitfähigkeitsmessungen in CH_2Cl_2 zeigen, daß **12** eine ca. 40mal größere Leitfähigkeit als die Ausgangsverbindung **2** sowie ungefähr die gleiche wie das Phosphoniumsalz **9a** aufweist.

⁹⁾ ^{9a)} S. Fleming, M. K. Lupton und K. Jekot, *Inorg. Chem.* **11**, 2534 (1972). — ^{9b)} B. E. Marayanoff und R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.* **37**, 3475 (1972). — ^{9c)} M. G. Thomas, R. W. Kopp, C. W. Schultz und R. W. Parry, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 2646 (1974). — ^{9d)} J. Luber und A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **88**, 91 (1976). — ^{9e)} H. Nöth und R. Ullmann, *Chem. Ber.* **109**, 1942 (1976). — ^{9f)} Vgl. dazu auch Phosphamethincyanine: K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch.* **38**, 1 (1973).

¹⁰⁾ Die bereits bei **2** beobachtbare starke Tieffeldverschiebung von $\delta\text{P}(\text{Cl})$ (Tab. 2) sowie das Auftreten von $\text{CH}_3\text{P}(\text{NR})_2\text{P}^+$ im Massenspektrum können als Hinweis dafür angesehen werden, daß **2** eine noch längere $\text{P}-\text{Cl}$ -Bindung als **4** aufweist⁵⁾.

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten der Diazadiphosphetidin-Derivate **2**, **5**–**9** und **12** in ppm und Hz (TMS int.)

	$\delta\text{CH}_3(\text{P})$	$\delta\text{CH}_3(\text{C})$	$\delta\text{CH}_3(\text{P}^\ominus)$	$^2J_{\text{PH}}$	$^4J_{\text{P}^\ominus\text{NCH}}^{\text{a)}$	$^4J_{\text{P}^\ominus\text{NCH}}$	Lösungsmittel
2	-1.72 (dd)	-1.17 (t)		7.0	1.8/0.8 (PNPCH)		CD_3CN
5	-1.51 ^{b)}	-1.12 (t)		7.0	0.95/0.20 (PNPCH)		C_6H_6
6a	-2.03 (dd)	-1.27 (dd)	75 ^{e)}	13.6	0.45/0.6	1.0	C_6H_6
	-1.73 (dd)	-1.30 (dd)	25 ^{e)}	13.6	0.45/ ^{d)}	1.0	C_6H_6
6b	-2.23 (dd)	-1.28 (dd)	75 ^{e)}	12.8	0.45/0.4	0.95	C_6H_6
	-1.93 (dd)	-1.31 (dd)	25	12.8	^{d)}	^{d)}	C_6H_6
6c	-2.48 (d)	-1.26 (br. t)	75 ^{e)}	10.0	^{d)}	^{d)}	C_6H_6 (6°C)
	-2.17 (d)	^{d)}	25 ^{e)}	10.0	^{d)}	^{d)}	C_6H_6
7a	-1.38 (d)	-1.32 (t)		16.1		0.85	C_6H_6
7b	-1.76 (d)	-1.47 (t)		14.3		1.2	C_6H_6
7c	-1.91 (d)	-1.48 (t)	60 ^{e)}	13.4		1.2	CH_2Cl_2
	-2.11 (d)	-1.41 (t)	40	13.4		1.2	C_6H_6 (6°C)
7d	-1.96 (d)	-1.38 (t)		7.2		1.2	C_6H_6
7e	-1.34 (d)	-1.29 (t)	$\delta\text{CH}_3(\text{Si}) =$ -0.26	16.0		0.95 0.30 (Si)	C_6H_6
8		-1.56 (dd)	-3.0 (dd)	13.8	0.3	0.8 (P ^{IV})	CDCl_3
9a	-1.88 (d)	-1.40 (t)	-2.66 (dd)	8.0	0.6 (P ^o NPCH)	13.2 (² $J_{\text{P}^\ominus\text{H}}$)	CDCl_3
			-2.88 (dd)		0.7 (PNP ^o CH)	<i>cis</i> u. <i>trans</i>	
9b	-1.85 (dd)	-1.40 (t)	-2.71 (dd)	8.0	0.6 (P ^o NPCH)	13.2 (² $J_{\text{P}^\ominus\text{H}}$)	CDCl_3
			-2.93 (dd)		0.7 (PNP ^o CH)	<i>cis</i> u. <i>trans</i>	
12	-2.17 (d)	-1.54 (d)		5.8 breit	1.2		CH_2Cl_2

^{a)} Bei „Triplets“ (t) Abstand der beiden äußeren Linien.

^{b)} A_3XXA_3 -Spektrum ¹¹; N = 6.85; L = 7.2 Hz; $^2J_{\text{PH}}$, $^4J_{\text{PNPCH}}$ und $^2J_{\text{PP}}$ berechnet.

^{c)} Prozentualer Anteil der Isomeren.

^{d)} Wegen zu geringen Anteils, Überdeckung oder zu starker Verbreiterung nicht auffindbar.

^{e)} Prozentuale Zusammensetzung nach mehrwöchigem Lagern in Substanz.

¹¹⁾ R. K. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2275 (1964).

¹H- und ³¹P-NMR-Spektren

¹H- sowie ³¹P-NMR-Spektren zeigen, daß die Verbindungen **2**, **5** und **7a–e** ausschließlich in einer Isomerenform, **6a–c** sowie **7c** (nach längerem Lagern) als *cis-trans*-Isomerenmische (Molekülmassenbestimmungen und Massenspektren schließen ein Oligomerenmisch aus) vorliegen. Für die Diazadiphosphetidin-dichalkogenide **7a–d** weist $\delta\text{CH}_3(\text{P})$ beim Übergang von $\text{X} = \text{O} \rightarrow \text{Te}$ eine zunehmende Tieffeldverschiebung, $^2J_{\text{PH}}$ einen Abfall auf. Die ³¹P-NMR-Spektren zeigen den gleichen Trend wie die der Substanzklasse $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PX}$ ($\text{X} = \text{O} \rightarrow \text{Te}$)⁸¹ auf.

Tab. 2. ³¹P-NMR-Daten der Diazadiphosphetidin-Derivate **2**, **5–9** und **12** in ppm (85proz. Orthophosphorsäure ext., negatives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung)

	$\delta\text{P}(\text{CH}_3)$	$\delta\text{P}(\text{Cl})$	δP^\oplus	$^2J_{\text{PP}}$	$^1J_{\text{31P77Se}}$	Lösungsmittel
2	–200.4	–237.0		33.0		CD ₃ CN
5	–171.4			8.5 ^{a)}		C ₆ H ₆
6a	–97.9	–175.7		27.0		C ₆ H ₆
	–93.5	–168.0		17.0		
6b	–92.1	–179.8		28.5		C ₆ H ₆
	–88.9	–177.3		15.5		
6c^{b)}						C ₆ H ₆
7a	–17.8					C ₆ H ₆
7b	–71.7					C ₆ H ₆
7c	–68.5				830 ^{c)}	CH ₂ Cl ₂
	–70.5					
7d	–36.0					CDCl ₃ (6°C)
7e	+10.8					C ₆ H ₆
8		–197.1	–109.6	9.5		CDCl ₃
9a	–195.0		–91.9	5.4		CDCl ₃
9b	–193.4		–93.6	5.0		CDCl ₃
12	–201.0		–252.0	36.0		CD ₃ CN

^{a)} Berechnet nach ^{b)} Tab. 1.

^{b)} Wegen der extremen Instabilität konz. Lösungen auch bei 6°C keine Signale auffindbar.

^{c)} $^1J_{\text{31P77Se}}$ des zweiten Isomeren konnte nicht zugeordnet werden.

Bei den als *cis-trans*-Isomerenmisch anfallenden Vierringen **6a–c** weist das überwiegend gebildete Isomere im Vergleich zum anderen für $\delta\text{CH}_3(\text{P})$, $\delta\text{P}(\text{CH}_3)$ sowie $\delta\text{P}(\text{Cl})$ eine Tieffeld-, für $\delta\text{CH}_3(\text{C})$ eine schwache Hochfeldverschiebung auf. Während $^2J_{\text{PH}}$ bei beiden Isomeren gleich groß ist, unterscheidet sich $^2J_{\text{PP}}$ dagegen deutlich. Letzterer Befund zeigt, daß diese Kopplungskonstante eine ideale Sonde für die kernresonanzspektroskopische Zuordnung von derartigen und verwandten *cis-trans*-Isomerenmischen wäre, wenn von einem der hier beschriebenen Isomeren die Röntgenstrukturanalyse vorläge.

Die im Gegensatz zu **9** bei **8** auftretende Aufspaltung von $\delta\text{CH}_3(\text{P}^\oplus)$ in nur ein dublettisiertes Dublett ist darauf zurückzuführen, daß – wie teilweise bei anderen dreibindigen Phosphor-Chlorverbindungen auch^{1,2)} – durch einen intermolekularen Halogenaustausch die Konfigurationsstabilität des Phosphors verloren geht.

^{1,2)} B. Fontal und H. Goldwhite, Tetrahedron **22**, 3275 (1966).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden in N_2 -Schutzgasatmosphäre unter Verwendung absol. Lösungsmittel durchgeführt. $RR'N-P=NR$ ($R=(CH_3)_3C$, $R'=(CH_3)_3Si$)^{1,3)} und $(RNPCI)_2$ ($R=(CH_3)_3C$)^{3,4)} wurden nach der Literatur dargestellt. Die 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Varian NV 14-Spektrometer aufgenommen. Die gefundenen Flächenverhältnisse stimmten mit den berechneten gut überein. Bei den Massenspektren (Varian MAT 311) werden nur der Molekül-, Basis- und Phosphenium-Ion-Peak (wenn vorhanden) angegeben. Die Molekülmassen wurden osmometrisch in Benzol bestimmt.

Bis(tert-butylamino)methylphosphin (3): Zu einer Lösung von 109.7 g (1.5 mol) $t-C_4H_9NH_2$ in 1000 ml Äther tropft man unter Rühren bei $-78^\circ C$ 39.6 g (0.3 mol) CH_3PCl_2 , gelöst in 200 ml Äther. Nach Erreichen der Raumtemp. wird über eine G 3-Fritte filtriert, mit Äther gewaschen, das Filtrat eingeeengt und der Rückstand fraktionierend destilliert. Ausb. 39.0 g (204 mmol, 68%). Sdp. $50-53^\circ C/5$ Torr. Die Verbindung spaltet erst bei $200^\circ C$ allmählich $t-C_4H_9NH_2$ ab. 1H -NMR (60 MHz, 10proz. Lösung in C_6H_6 , TMS int.): $\delta CH_3(P) = -1.16$ ppm (d), $\delta CH_3(C) = -1.17$ ppm (d); $^2J_{PH} = 6.9$, $^4J_{PH} = 0.75$ Hz; ^{31}P -NMR: $\delta = -38.4$ ppm. — MS (17 eV): $m/e = 190$ (10%, M^+), 175 (100).

$C_9H_{23}N_2P$ (190.3) Ber. C 56.81 H 12.18 N 14.72

Gef. C 56.68 H 12.18 N 14.58 Mol.-Masse 197

1,3-Di-tert-butyl-2-chlor-4-methyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (2)

a) Aus $RR'N-P=NR$ (1) und CH_3PCl_2 : 24.7 g (100 mmol) 1^{1,3)} und 12.9 g (110 mmol) CH_3PCl_2 werden lösungsmittelfrei ca. 2 h auf maximal $120^\circ C$ erhitzt und das gebildete $(CH_3)_3SiCl$ über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Das Ende der Reaktion läßt sich 1H -NMR-spektroskopisch feststellen. Die fraktionierende Destillation ergibt 17.8 g (69.9 mmol, 70%). Sdp. $52-53^\circ C/0.01$ Torr; Schmp. $31-33^\circ C$ (nach Redestillation). — MS (70 eV): $m/e = 254$ (18%, M^+), 219 (38% Phosphenium-Ion), 57 (100).

$C_9H_{21}ClN_2P_2$ (254.7) Ber. C 42.45 H 8.31 N 11.00

Gef. C 42.67 H 8.40 N 10.81 Mol.-Masse 272

b) Aus 3 und PCl_3 : Zu 3.4 g (17.9 mmol) 3, gelöst in 80 ml Hexan und 6.8 g ($C_2H_5)_3N$, werden bei Raumtemp. unter Rühren 2.8 g (20.4 mmol) PCl_3 in 5 ml Hexan getropft. Aufarbeitung wie bei 3 ergibt 2.4 g (9.4 mmol, 53%), in den chemischen und physikalischen Eigenschaften identisch mit dem nach a) dargestellten Produkt.

1,3-Di-tert-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (5)

a) Aus $(RNPCI)_2$ (4) und CH_3MgJ : Zu 27.5 g (100 mmol) 4^{3,4)}, gelöst in 150 ml Äther, wird bei $-78^\circ C$ langsam unter Rühren die auf $0^\circ C$ gekühlte Grignardlösung (29.8 g CH_3J + 5.1 g Mg (210 mmol) in 250 ml Äther) getropft. Nach dem Auftauen auf Raumtemp. wird über eine G 3-Fritte filtriert, gewaschen, das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand über eine 10-cm-Vigreuxkolonne fraktionierend destilliert. Ausb. 14.1 g (60.2 mmol, 60%). Sdp. $31-32^\circ C/0.5$ Torr; Schmp. $34-36^\circ C$. — MS (22 eV): $m/e = 234$ (28%, M^+), 219 (100).

$C_{10}H_{24}N_2P_2$ (234.3) Ber. C 51.27 H 10.33 N 11.96

Gef. C 50.94 H 10.16 N 11.86 Mol.-Masse 254

^{1,3)} O. J. Scherer und N. Kuhn, Angew. Chem. 86, 899 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 811 (1974).

b) Aus **2** und CH_3MgJ : 5.1 g (20 mmol) **2** in 20 ml Äther; 21.1 mmol Grignardlösung (3.0 g CH_3J und 0.52 g Mg) in 50 ml Äther. Versuchsführung und Aufarbeitung wie unter a) ergibt 2.1 g (9 mmol, 45%), in den physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften identisch mit dem nach a) dargestellten Produkt.

c) Aus **3** und CH_3PCl_2 : Zu 3.4 g (17.9 mmol) **3**, gelöst in 80 ml Hexan und 6.8 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, werden bei Raumtemp. unter Rühren 2.3 g (19.7 mmol) CH_3PCl_2 in 5 ml Hexan getropft. Aufarbeitung wie bei **3** liefert 1.3 g (5.5 mmol, 30%), nach wiederholter Kolonnendestillation identisch mit dem nach a) und b) dargestellten **5**.

1,3-Di-tert-butyl-2-chlor-4-methyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-4-sulfid (6a): Zu 2.0 g (7.9 mmol) **2** in 20 ml Pentan werden unter Rühren bei -78°C 0.25 g S_8 (7.8 mmol) gegeben und auf Raumtemp. aufgetaut (dabei fällt der größte Teil der Verbindung aus). Ausb. 1.6 g (5.6 mmol, 71%). Subl.-Temp. $70-80^\circ\text{C}/0.01$ Torr. Nach Umkristallisation aus Benzol/Pentan Schmelzintervall von ca. $93-98^\circ\text{C}$ (Isomerengemisch). – MS (19 eV): $m/e = 286$ (17%, M^+), 271 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{P}_2\text{S}$ (286.7) Ber. C 37.70 H 7.38 N 9.77
Gef. C 37.50 H 7.39 N 9.70 Mol.-Masse 308

1,3-Di-tert-butyl-2-chlor-4-methyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-4-selenid (6b): Zu 2.0 g (7.9 mmol) **2** in 20 ml C_6H_6 werden bei Eiskühlung 0.7 g (8.8 mmol) graues Selen gegeben, 24 h bei Raumtemp. gerührt, vom unumgesetzten Se abfiltriert, mit Benzol gewaschen, das Filtrat i. Ölpumpenvak. eingengt und mit Pentan das Produkt ausgefällt. Schmelzintervall des Isomerengemisches ca. $70-80^\circ\text{C}$. – MS (19 eV): $m/e = 334$ (100%, M^+).

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{P}_2\text{Se}$ (333.6) Ber. C 32.40 H 6.34 N 8.40
Gef. C 32.70 H 6.31 N 8.60 Mol.-Masse 345

1,3-Di-tert-butyl-2-chlor-4-methyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-4-tellurid (6c): 2.0 g (7.9 mmol) **2** in 30 ml C_6H_6 und 3.0 g (23.6 mmol) Tellur werden 48 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung wie bei **6b**. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Ölpumpenvak. wird der Rückstand in 7 ml Pentan aufgenommen. Beim Stehenlassen im Tiefkühlfach scheiden sich allmählich 0.5 g (1.3 mmol, 17%) gelbe Kristalle aus. – MS (22 eV): $m/e = 384$ (<1%, M^+), 239 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{P}_2\text{Te}$ (382.3) Ber. C 28.28 H 5.54 N 7.33 Gef. C 28.82 H 5.78 N 7.71

Wegen der extremen Unbeständigkeit der Kristalle in Lösung konnte die Mol.-Masse nicht bestimmt werden.

1,3-Di-tert-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2,4-dioxid (7a): Zu 2.0 g (8.5 mmol) **5**, gelöst in 25 ml Pentan, werden bei -78°C unter Rühren 1.54 g (17 mmol) *tert*-Butylhydroperoxid in 25 ml Pentan getropft. Nach dem Auftauen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand sublimiert. Ausb. 2.15 g (8.1 mmol, 95%). Subl.-Temp. $90-100^\circ\text{C}/0.001$ Torr; Schmp. $150-152^\circ\text{C}$ (aus Benzol/Pentan). – MS (23 eV): $m/e = 266$ (3%, M^+), 251 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (266.3) Ber. C 45.11 H 9.08 N 10.52
Gef. C 44.90 H 8.98 N 10.95 Mol.-Masse 278 (in CH_2Cl_2)

1,3-Di-tert-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphospherin-2,4-disulfid (7b): 3.3 g (14.1 mmol) **5**, 20 ml Pentan, -78°C , 0.9 g (28.2 mmol) S_8 . Aufarbeitung wie bei **7a** ergibt 3.4 g (11.4 mmol, 81%). Subl.-Temp. $120-145^\circ\text{C}/0.001$ Torr, Schmp. $206-208^\circ\text{C}$ (aus Benzol). – MS (70 eV): $m/e = 298$ (21%, M^+), 227 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$ (298.4) Ber. C 40.25 H 8.10 N 9.39
Gef. C 40.39 H 7.91 N 9.79 Mol.-Masse 314 (in CH_2Cl_2)

1,3-Di-tert-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetid-2,4-diselenid (7c): 3.0 g (12.8 mmol) **5**, 20 ml Pentan, 2.3 g (29.1 mmol) graues Selen. Ausführung und Aufarbeitung wie bei **7b**. Anstelle der Sublimation wird aus Benzol/Pentan umkristallisiert. Ausb. 2.7 g (6.9 mmol, 54%). Schmp. > 180°C (ab dieser Temp. tritt langsam Zers. unter Selenabscheidung – in Benzol bereits ab ca. 50°C – ein). Subl.-Temp. 90–95°C/0.001 Torr. – MS (70 eV): $m/e = 394$ (70%, M^+ mit Se-Isotopenmuster), 108 (100). Frisch dargestellte Kristalle weisen im ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum nur die Signale eines einzigen Isomeren auf. Bei längerem Lagern (verschlossener Kolben) entsteht ein *cis-trans*-Isomerenmisch.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{P}_2\text{Se}_2$ (392.2) Ber. C 30.62 H 6.17 N 7.14
Gef. C 30.70 H 6.07 N 7.30 Mol.-Masse 410 (in CH_2Cl_2)

1,3-Di-tert-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetid-2,4-ditellurid (7d): 2.0 g (8.5 mmol) **5** in 30 ml Benzol und 3.0 g (23.6 mmol) Tellur werden 48 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird abfiltriert (G 3-Fritte), das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit ca. 9 ml Benzol aufgenommen und mit ca. 16 ml Pentan das Produkt ausgefällt. Nach dem Filtrieren und Trocknen i. Ölpumpenvak. erhält man 0.35 g (0.7 mmol, 8%) gelbe, bis ca. 60°C stabile Kristalle. – MS (20 eV): $m/e = 494$ (< 1%, M^+ mit Te-Isotopenmuster), 362 (6%, $M^+ - \text{Te}$), 119 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{P}_2\text{Te}_2$ (489.5) Ber. C 24.54 H 4.94 N 5.72 Gef. C 25.01 H 4.96 N 6.01

Wegen der Instabilität in Lösung war keine brauchbare Bestimmung der Molekülmasse möglich.

1,3-Di-tert-butyl-2,4-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetid-2,4-bis(trimethylsilylimid) (7e): 2.0 g (8.5 mmol) **5** und 2.3 g (20 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$, gelöst in Toluol, werden ca. 6 h auf 110–115°C erwärmt. Ausb. 2.95 g (7.2 mmol, 84%). Subl.-Temp. 95–100°C/0.001 Torr, Schmp. 82–83°C. – MS (70 eV): $m/e = 408$ (17%, M^+), 393 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2$ (408.5) Ber. C 47.02 H 10.36 N 13.71
Gef. C 46.95 H 10.45 N 13.58 Mol.-Masse 410

1,3-Di-tert-butyl-4-chlor-2,2-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidinium-jodid (8): 1.25 g (4.9 mmol) **2** und 8.0 g (56.3 mmol) CH_3J werden lösungsmittelfrei einige Stunden bei Raumtemp. gerührt. Anschließend nimmt man in Pentan auf, filtriert und wäscht mit Pentan. Ausb. 0.8 g (2.0 mmol, 41%). – MS: nur Zersetzungsprodukte nachweisbar.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{ClJN}_2\text{P}_2$ (396.6) Ber. C 30.28 H 6.10 N 7.06 Gef. C 29.00 H 6.45 N 7.01

1,3-Di-tert-butyl-2,2,4-trimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidinium-bromid (9a): In eine zum Rückfluß erwärmte Lösung von 10.0 g (42.7 mmol) **5** in 60 ml Pentan wird 12 h lang CH_3Br eingeleitet und anschließend das Phosphoniumsalz abfiltriert. Ausb. 12.6 g (38.3 mmol, 90%). – MS: nur Zersetzungsprodukte nachweisbar.

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{BrN}_2\text{P}_2$ (329.2) Ber. C 40.13 H 8.26 N 8.51 Gef. C 39.80 H 8.29 N 8.80

1,3-Di-tert-butyl-2,2,4-trimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidinium-jodid (9b): 2.34 g (10 mmol) **5** und 2.8 g (20 mmol) CH_3J werden in 15 ml Pentan 14 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung wie bei **8** ergibt 3.1 g (8.3 mmol, 82%). – MS: nur Zersetzungsprodukte nachweisbar.

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{JN}_2\text{P}_2$ (376.2) Ber. C 35.12 H 7.23 N 7.45 Gef. C 34.93 H 7.25 N 7.23

(tert-Butylamino)(tert-butylimino)dimethylphosphoran (11): 16.3 g (49.4 mmol) **10**, bei Raumtemp. in 250 ml Tetrahydrofuran suspendiert, werden mit 2.0 g (51.2 mmol) NaNH_2 20 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 50 ml Äther aufgenommen, filtriert (G 3-Fritte), mehrmals mit Äther gewaschen und fraktionierend destilliert. Ausb. 7.2 g (35.2 mmol, 72%), Subl.-Temp. 90–100°C/0.01 Torr, Schmp. 72–75°C. – MS (23 eV): $m/e = 204$ (22%, M^+), 189 (100). – ^1H -NMR (10proz. Lösung in Benzol, TMS int.): $\delta\text{CH}_3(\text{P}) =$

-1.20 ppm (d), $\delta\text{CH}_3(\text{C}) = -1.29$ ppm (d), $^2J_{\text{PH}} = 12.7$, $^4J_{\text{PH}} = 0.8$ Hz. - $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = +6.7$ ppm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{P}$ (204.3) Ber. C 58.79 H 12.33 N 13.71

Gef. C 58.79 H 12.16 N 13.42 Mol.-Masse 229

11 entsteht auch, wenn man **9a** oder **b** mit NaNH_2 wie vorstehend umsetzt (ein $\text{P}=\text{CH}_2$ -Ylid war dabei bislang nicht nachweisbar).

Bis(tert-butylamino)dimethylphosphonium-jodid (10): 9.5 g (49.9 mmol) **3** in 200 ml Hexan werden bei Raumtemp. mit 21.2 g (149 mmol) CH_3J versetzt und 40 h gerührt. Nach Filtrieren und Waschen mit Hexan erhält man 16.3 g (49 mmol, 99%). - $^1\text{H-NMR}$ (10proz. CDCl_3 , TMS int.): $\delta\text{CH}_3(\text{P}^\oplus) = -2.13$ ppm (d), $\delta\text{CH}_3(\text{C}) = -1.43$ ppm (d), $^2J_{\text{PH}} = 13.9$, $^4J_{\text{PH}} = 0.7$ Hz. - $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -36.7$ ppm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{IN}_2\text{P}$ (332.2) Ber. C 36.15 H 7.89 N 8.43 Gef. C 36.32 H 8.00 N 8.32

1,3-Di-tert-butyl-4-methyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2-ylum-tetrachloroaluminat (12): Zu 2.0 g (7.9 mmol) **2**, gelöst in 2 ml CH_2Cl_2 , werden unter Rühren bei -78°C 1.04 g (7.9 mmol) AlCl_3 in 3 ml Äther getropft. Aus der anfänglich blaugrünen Lösung scheiden sich beim Auftauen auf Raumtemp. (die Lösung ist dann gelb) farblose Kristalle ab, die über eine G 3-Fritte abfiltriert, mit einem Lösungsmittelgemisch aus Pentan und Methylenchlorid gewaschen und dann i. Ölpumpenvak. getrocknet werden. Ausb. 1.9 g (4.9 mmol, 62%) sehr hydrolyseempfindliche Kristalle. - MS (70 eV): $m/e = 254$ (9%, Vierring **2**) sowie weitere Fragmente von **2** (das gleiche beobachtet man auch bei niedrigerer Energie). - IR (KBr): $\nu_3\text{AlCl}_4^- = 490$ cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlCl}_4\text{N}_2\text{P}_2$ (388.0) Ber. C 27.86 H 5.46 N 7.22 Gef. C 27.54 H 5.65 N 7.27

[20/76]