

## Über die unterschiedliche Addition von Ketonen und Sulfoxiden an persilyliertes Aminodiiminophosphoran<sup>1)</sup>

Rolf Appel\* und Jost Halstenberg

Inorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 27. September 1976

Das vollständig silylierte Aminodiiminophosphoran  $1$   $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NP}[\text{N}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_2$  (**1**) reagiert mit Aceton und Acetophenon unter Addition zu den *O*-phosphorylierten Enolen **2**. Ihre Thermolyse ergibt das Diazadiphosphetidin **3** sowie die entsprechenden Silylenolether **4**. Mit Dimethylsulfoxid bzw. Methylphenylsulfoxid setzt sich **1** hingegen unter Reduktion des Schwefelatoms zu den Additionsverbindungen **5** um.

### On the Different Mode of Addition of Ketones and Sulfoxides to Persilylated Aminodiiminophosphorane<sup>1)</sup>

The persilylated aminodi(imino)phosphorane  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NP}[\text{N}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  (**1**) adds acetone and acetophenone to give the *O*-phosphorylated enoles **2**. Thermolysis of **2** yields the diazadiphosphetidine **3** and the corresponding silylenol ethers **4**. However, in the reaction of **1** with dimethyl sulfoxide or methyl phenyl sulfoxide the sulfur atom is reduced to a thioether structure with formation of the addition products **5**.

Durch Übertragung des zwischen Iminophosphoranen und Ketonen beobachteten Sauerstoff-Imid-Austauschs<sup>2,3)</sup> auf das Aminodiiminophosphoran **1**<sup>4,5)</sup> hofften wir, ein Silylderivat des noch unbekanntenen monomeren Metaphosphorsäureamidimids (**A**) zu gewinnen.

Die Umsetzung von **1** mit den Lösungen von Aceton und Acetophenon verläuft zwar exotherm, sie führt aber lediglich zu den thermisch labilen einheitlichen Substanzen **2a, b**, denen aufgrund von Analyse und Molekülmassenbestimmung die Zusammensetzung von 1:1-Additionsverbindungen aus Keton und Phosphoran zukommt. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigt, daß die Addition eines weiteren Moleküls Aceton unter denselben Reaktionsbedingungen an die noch vorhandene P=N-Doppelbindung in **2a** ausbleibt.

Für die Konstitution **2** sprechen zunächst die Thermolyse von **2a, b** sowie die Hydrolyse von **2a**.

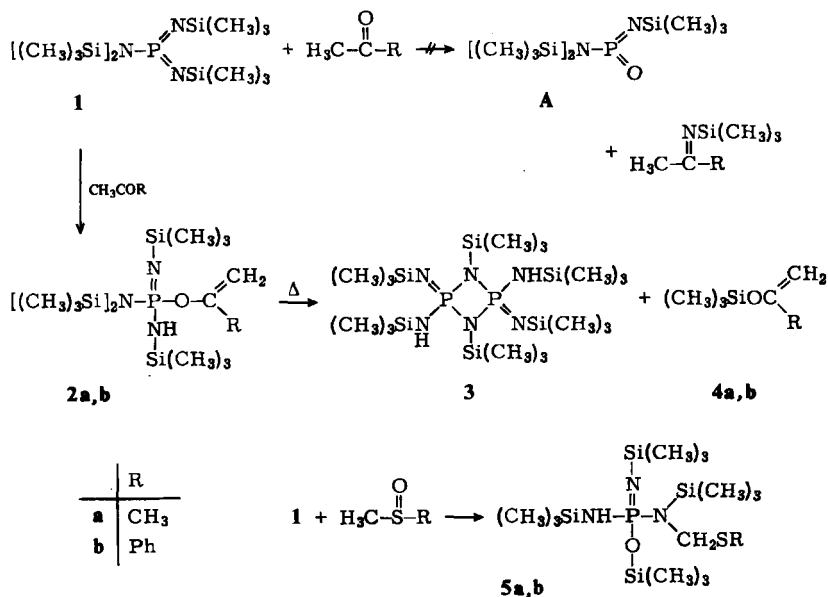
<sup>1)</sup> 76. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 75. Mitteil.: R. Appel und M. Halstenberg, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., im Druck.

<sup>2)</sup> H. Staudinger und E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* **4**, 861 (1921).

<sup>3)</sup> R. Appel und A. Hauss, *Chem. Ber.* **93**, 405 (1960).

<sup>4)</sup> E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.* **85**, 586 (1973); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **12**, 585 (1973).

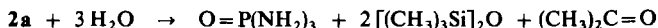
<sup>5)</sup> O. J. Scherer und N. Kuhm, *Chem. Ber.* **107**, 2123 (1974).



Bei dem Versuch, die Verbindungen **2a, b** bei Drucken  $> 10^{-3}$  Torr zu destillieren, erfolgte oberhalb von ca.  $130^\circ\text{C}$  eine Zersetzung zu **3** und den entsprechenden, literaturbekannten *O*-silylierten Enolen **4a, b**<sup>6)</sup>.

Der dabei gebildete, noch nicht näher charakterisierte Feststoff **3** erwies sich aufgrund von Analyse, Molekülmasse und spektroskopischen Daten mit dem von *Niecke*<sup>7)</sup> als primäres Hydrolyseprodukt des Phosphorans **1** formulierten Diazadiphosphetidin als identisch.

Die Hydrolyse von **2a** mit 3 mol Wasser in Dioxan als Lösungsmittel liefert Aceton, Phosphorsäuretriamid und Hexamethyldisiloxan.



Diese Befunde belegen somit, daß bei der Umsetzung von **2** mit den CH-aciden Ketonen auch keine P–C-Bindung geknüpft worden ist.

Setzt man hingegen die thiaanalogen Ketone, die Sulfoxide, mit **1** um, so erfolgt auch in diesem Fall weder Imidsauerstoffaustausch noch P–C-Bindungsknüpfung: In Lösung reagiert **1** bei  $0^\circ\text{C}$  mit Methylsulfoxiden quantitativ zu im Vergleich mit **2a, b** thermisch stabilen, destillierbaren Flüssigkeiten. Sie erwiesen sich nach Analyse und Molekülmasse ebenfalls als 1:1-Additionsverbindungen aus Sulfoxid und Phosphoran, deren Struktur aber von **2a, b** verschieden ist. Mehrere Befunde deuten darauf hin, daß im Gegensatz zu der Umsetzung mit Ketonen das S-Atom seinen Sauerstoff vollständig abgibt und zum Thioether reduziert wird. So weist der unangenehme Geruch von **5a, b** ebenso auf eine

<sup>6)</sup> C. R. Krüger und E. G. Rochow, *J. Organomet. Chem.* **1**, 476 (1964).

<sup>7)</sup> E. Niecke, unveröffentlicht; E. Niecke und O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* **23**, 395 (1975), Übersichtsartikel: Neue Phosphor-Stickstoff-Ylide.

Thioetherfunktion hin wie die Methylierung von **5a** mit Methyljodid, bei der Trimethylsulfonium-iodid gebildet wird.

### Struktur und Spektren

Näheren Aufschluß über die Konstitution der Additionsverbindungen **2**, **3** und **5** liefern neben den chemischen Befunden besonders deren NMR- und IR-Spektren. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2a** zeigt im Methylenbereich zwei Signalgruppen, die beide eine durch  $^{31}\text{P}$  dublettisierte Quartettstruktur haben, während das Methylsignal eine breite, durch Kopplungen mit Phosphor und zwei verschiedenen Methylenprotonen bedingte, schwer interpretierbare Multipllettstruktur aufweist. Die Quartettaufspaltung jedes der beiden Signale der Methylenprobe wird durch die Methylgruppe hervorgerufen. Die Geminalkopplung der Methylenprotonen in **2a** ist wie im Trimethylsilylether **4a** gleich Null. Die Zuordnung der Methylenprotonen, *cis*- bzw. *trans*-ständig zur Methylgruppe, erfolgte nach  $J(\textit{cis}\text{-HCC}=\text{CH}) < J(\textit{trans}\text{-HCC}=\text{CH})$  (beide negativ)<sup>8)</sup>.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2a** zeigt für den Verzweigungskohlenstoff eine  $^{31}\text{P}$ -Dublettaufspaltung von 9.6 Hz, während die Kopplungskonstante für das Methylen- und Methylkohlenstoffatom etwas kleiner als 6 Hz sind. Diese Zuordnung konnte aufgrund eines „off-resonance“-Experiments bestätigt werden. Die gemessenen Kopplungskonstanten belegen, daß in **2a** erstens keine direkte P–C-Bindung vorliegt und weiterhin, daß das Verzweigungskohlenstoffatom dem Phosphoratom räumlich am nächsten steht und die beiden anderen Kohlenstoffatome weiter vom Phosphoratom entfernt sind.

Im Gegensatz zu **2a** ist bei **2b** ähnlich wie bei **4b**<sup>6)</sup> eine Geminalkopplung der Methylenprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu beobachten. Da diese der absoluten Größe nach genau gleich  $J(\text{POCCH})$  ist, ergibt sich eine Überlagerung der Signale für jedes der beiden chemisch nicht äquivalenten Methylenprotonen. Im 90-MHz-Spektrum erscheinen daher sowohl in  $\text{C}_6\text{D}_6$  als auch in  $\text{CDCl}_3$  zwei „Tripletts“. Da die chemische Verschiebungsdifferenz relativ klein ist, kommt es bei einer Aufnahme Frequenz von 60 MHz zur Überlagerung der beiden „Tripletts“, es ist ein Multipllett mit fünf Linien zu beobachten, das einem Quintett zum Verwechseln ähnlich sieht. Die Richtigkeit dieser Interpretation wird durch ein computersimuliertes Spektrum erhärtet. Eine auf den ersten Blick nicht auszuschließende Triplettaufspaltung der beiden Methylenprotonensignale durch die *o*- oder *m*-ständigen Wasserstoffatome des Phenylrings, ähnlich der Quartettbildung bei **2a**, konnte durch ein gezieltes Entkopplungsexperiment widerlegt werden.

Charakteristisch für die Strukturen von **2a**, **b** sind weiterhin die P=N-Valenzschwingungen bei 1345 bzw. 1350, die Schwingungsbanden bei 1645 bzw. 1625  $\text{cm}^{-1}$ , bei 990 bzw. 965  $\text{cm}^{-1}$  und bei 900  $\text{cm}^{-1}$  für die C=CH<sub>2</sub>-Gruppierung und die NH-Valenzschwingung bei 3380  $\text{cm}^{-1}$ .

Die massenspektroskopische Fragmentierung steht ebenfalls im Einklang mit der Konstitution **2a**, wobei dem Basispeak besondere Bedeutung zukommt. Er läßt sich durch Abspaltung einer Methylgruppe sowie der Eliminierung von Allen erklären.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Thermolyseprodukts **3** zeigt drei Signalgruppen entsprechend den sechs Silylgruppen, von denen jeweils zwei chemisch identisch sind. Die

<sup>8)</sup> E. D. Becker, High Resolution NMR Theory and Chemical Applications, Academic Press, New York and London 1969.

Kohlenstoffatome der Silylgruppen, die an die Ringstickstoffatome gebunden sind, ergeben erwartungsgemäß ein Triplett mit  $J(\text{PNSiC}) = 2.3$  Hz, während die Kohlenstoffatome der Silylaminogruppe nur eine geringe Dublettaufspaltung von ca. 1.4 Hz zeigen. Da die Kopplung über die P=N-Doppelbindung bei pentavalenten Phosphorverbindungen i. a. stärker ist als über die P-N-Einfachbindung, tritt nicht nur Kopplung mit dem benachbarten Phosphoratom ein, es ist auch eine P-N-P-N-Si-C-Fernwechselwirkung zu beobachten, wodurch es zu einer magnetischen Nichtäquivalenz der beteiligten resonanzaktiven Kerne kommt. Dadurch ergeben die Kohlenstoffatome der Silyliminogruppen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum den X-Teil eines  $\text{AA}'\text{X}_3\text{X}'_3$ -Heterospin-systems, der sich durch ein Dreiliniensignal gleicher Intensität zu erkennen gibt ( $^3J(\text{PNSiC}) + ^5J(\text{PNPNSiC}) = 4$  Hz). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Signale gleicher Intensität, von denen keines eine Kopplung zeigt. Diese Ergebnisse deuten auf einen symmetrischen Bau des Diazadiphosphetidins 3.

Im Trimethylsilylbereich zeigen die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **5a**, **b** und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **5b** vier verschiedene Signale gleicher Intensität, was auf vier verschieden gebundene Silylgruppen schließen läßt. Die Methylenprotonen in **5a** bzw. **5b** bilden mit dem Phosphoratom ein ABX-Heterospin-system. Auch bei höchster Auflösung ist bei **5a** im Protonenspektrum keine Kopplung mit der Methylgruppe zu beobachten. Die Nichtäquivalenz der beiden  $\text{CH}_2$ -Wasserstoffe ist durch die Chiralität des Phosphoratoms zu erklären. Dem im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auftretenden AB-Teil entspricht im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei zugelassener Protonenkopplung der X-Teil des ABX-Systems. Da die Kopplung aller anderen Protonen verschwindend klein ist, erhält man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum drei Linien im Intensitätsverhältnis 1:2:1, was man nach erster Ordnung als ein verdoppeltes Dublett mit gleicher Kopplungskonstante interpretieren kann, da sich aus der Analyse des AB-Teils  $J_{\text{AX}} = 19.42$  und  $J_{\text{BX}} = 19.88$  Hz für **5a** bzw.  $J_{\text{AX}} = 19.91$  und  $J_{\text{BX}} = 20.40$  Hz für **5b** ergibt.

Die ABX-Spektren wurden nach Literaturangaben<sup>8)</sup> rechnerisch gelöst, deren Richtigkeit mit Hilfe eines computersimulierten Spektrums bestätigt wurde. Charakteristisch für die Strukturen von **5a**, **b** sind die  $^{31}\text{P}$ -,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungen. Während der Methylenkohlenstoff eine Aufspaltung von 1.3 bzw. 1.5 Hz zeigt, ist im Methylbereich bei **5a** nur ein Singulett zu beobachten. Bei **5b** zeigt der Verzweigungskohlenstoff der Phenylgruppe keine Kopplung.

Eine wesentliche Unterstützung für die vorgeschlagenen Konstitutionen sind die charakteristischen Fragmente im Massenspektrum, wie  $m/e = 396$  (M - SR), 382 (M -  $\text{CH}_2\text{SR}$ ) und 368 (M -  $\text{NCH}_2\text{SR}$ ) (R =  $\text{CH}_3$  für **5a** und R = Ph für **5b**). Ferner stehen die P=N-Banden bei 1320 und die NH-Banden bei  $3380\text{ cm}^{-1}$  sowie das Fehlen einer S=O-Bande im Bereich um  $1050\text{ cm}^{-1}$  im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur.

Wir danken Herrn Dr. F. Knoll für die Hilfe bei der Interpretation der NMR-Spektren, dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Experimente werden in ausgeheizten Glasapparaturen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in Argonatmosphäre ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Vorschriften getrocknet.

Ausgangsmaterialien: [Bis(trimethylsilyl)amino]bis(trimethylsilylimino)phosphoran (**1**)<sup>9)</sup> wurde nach Literaturvorschrift hergestellt, alle anderen Chemikalien waren Handelsware und wurden, wenn nötig, durch Destillation gereinigt.

Spektren: <sup>1</sup>H-NMR A: Varian A 56/60 bei 60 MHz, Feldsweep und externer Protonenlock, B: Bruker WH 90 bei 90 MHz, PFT-Technik und interner Deuterium-Heteroock. — <sup>13</sup>C-NMR: PFT-Technik unter Protonenbreitbandentkopplung bei internem Deuteriumheteroock. C: Varian CFT 20 bei 20 MHz, D: Bruker WP60 bei 15.08 MHz, E: Bruker WH 90 bei 22.63 MHz. — <sup>31</sup>P-NMR: F: Jeol C 60/HL mit Synchron-Sweep-Protonenentkopplung bei 24 MHz Feldsweep und externem Protonenheteroock, G: Bruker WH 90 bei 36.43 MHz, PFT-Technik und internem Deuterium-Heteroock. Negative Vorzeichen gelten unter Einbeziehung aller resonanzaktiven Kerne für die Verschiebung zu niederen Feldstärken, bezogen auf den jeweiligen Standard, Tetramethylsilan intern bei <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR bzw. 85 proz. Phosphorsäure extern bei <sup>31</sup>P-NMR. — IR: Perkin-Elmer 325. — MS: Bromma/Schweden Typ 9000 S, im geheizten Direkteinlaß oder über eine GC-Einheit eingegeben und nach der Elektronenstoßmethode bei einer Ionisierungstemp. von 270°C registriert, Temperatur der Probe und Elektronenenergie sind gesondert vermerkt. — Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Pascher/Bonn. — Molekülmassen: kryoskopisch in Cyclohexan. — Schmelzpunkte: Gerät der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz, ausgeheizte, unter Argon beschickte, abgeschmolzene Kapillaren.

[Bis(trimethylsilyl)amino](isopropenyloxy)(trimethylsilylamino)(trimethylsilylimino)phosphoran (**2a**): Zu 40 mmol **1** in 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird innerhalb von 30 min bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 40 mmol Aceton in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Nach 12 h zieht man das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Vak. ab und destilliert i. Hochvak. Ausb. 6.8–10.2 g (40–60%), Sdp. 114–116°C/0.001 Torr, Schmp. 55–58°C.

<sup>1</sup>H-NMR B (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.2 bis -0.34 (durch Austausch bedingtes m, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -1.745 bis -1.777 (unübersicht. m, CH<sub>3</sub>), -1.8 (breites m, NH, in CDCl<sub>3</sub> nicht zu beobachten, da u. U. Austausch), -4.31 [dq, J(POC=CH) = 2.6 Hz, J(cis H<sub>3</sub>CC=CH) = -1.0 Hz, =CH cis zur Methylgruppe], -4.78 ppm [dq, J(POC=CH) = 2.05 Hz, J(trans H<sub>3</sub>CC=CH) = -0.45 Hz, =CH trans zur Methylgruppe]. — <sup>13</sup>C-NMR C<sup>9)</sup> (CDCl<sub>3</sub>): δ = -4.55 bis -6.57 (m, SiC), -24.125 [d, J(POCC) = 5.7 Hz, CH<sub>3</sub>], -98.335 [d, J(POC=C) = 5.8 Hz, =CH<sub>2</sub>], -154.1 ppm [d, J(POC) = 9.6 Hz, OC], (Zuordnung durch „off-resonance“-Experiment, Offset 1 KHz, gesichert). — <sup>31</sup>P-NMR F (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = +6.94 ppm. — MS (25°C, 20 eV): m/e = 423 (8%, M<sup>+</sup>), 408 (37%, M - CH<sub>3</sub>), 368 (100%, M - CH<sub>3</sub>, - H<sub>2</sub>CCCH<sub>2</sub>), 366 (66%), 350 (24%, M - Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) und weitere Bruchstücke. — IR (CHCl<sub>3</sub>): 3380 s (NH), 3100 s(b) (=CH<sub>2</sub>), 2950 st, 2895 m, 1725 s, 1645 m (=CH<sub>2</sub>), 1435 m, 1345 sst (PN), 1247 sst (SiC), 1095 m, 1030 st, 990 s, 960 sst, 945 sst, 900 sst (=CH<sub>2</sub>), 850 sst (SiC), 680 s, 640 s, 612 m, 570 m, 540 s, 480 st cm<sup>-1</sup>.

C<sub>15</sub>H<sub>42</sub>N<sub>3</sub>OPSi<sub>4</sub> (423.8) Ber. C 42.51 H 9.99 N 9.91 P 7.31 Si 26.50

Gef. C 42.46 H 10.11 N 10.01 P 7.47 Si 26.30 Mol.-Masse 423

Hydrolyse von **2a**: Man läßt 4.00 g (9.4 mmol) **2a** in 6 ml Dioxan mit 0.51 ml (28.3 mmol) Wasser 8 d bei Raumtemp. rühren und filtriert schließlich den ausgefallenen Niederschlag ab. Er wird

<sup>9)</sup> Ohne Standard, chemische Verschiebung bezogen auf Zentrum des CDCl<sub>3</sub>-Triplets (bzw. auf das CHCl<sub>3</sub>-Singulett) und mit δ(CDCl<sub>3</sub>) = -79 ppm auf TMS umgerechnet.

aus siedendem Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.76 g (8 mmol, 85%, bezogen auf **2a**) Phosphorsäuretriimid. IR-Spektrum übereinstimmend mit Literatur<sup>10</sup>.

Im Filtrat werden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch, durch Zugabe gesichert, Aceton und Hexamethylsiloxan nachgewiesen.

[*Bis(trimethylsilyl)amino*](1-phenylvinyl)(trimethylsilylamino)(trimethylsilylimino)phosphoran (**2b**): Die Umsetzung wird analog zu **2a** durchgeführt. Bei der Destillation bei 10<sup>-4</sup> Torr/Badtemp. 180°C geht ein Gemisch von **2b**, **3** und **4b** über. Sublimation des Destillats bei 10<sup>-3</sup> Torr/Badtemp. 70–105°C ergibt reines **3**. Der Kühlfalleninhalt besteht neben wenig Acetophenon (Hydrolyse und unumgesetztes Ausgangsprodukt) aus α-(Trimethylsiloxy)styrol (**4b**). Alle Versuche, das Rohprodukt umkristallisieren, mißlingen. Daher wurde die Reaktion analog **2a**, allerdings in CDCl<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> als Lösungsmittel, durchgeführt und die so erhaltenen Lösungen spektroskopisch untersucht.

<sup>1</sup>H-NMR B (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.15 bis -0.45 (m, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -2.09–2.2 (vermutlich NH, in CDCl<sub>3</sub> nicht zu beobachten), -5.115 [dd, J(POC=CH) = |J(HCH)| = 2.05 Hz, =CH], -5.197 [dd, J(POC=CH) = |J(HCH)| = 2.05 Hz, =CH], -7.022 bis -7.822 ppm (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). -<sup>13</sup>C-NMR C (CDCl<sub>3</sub>): δ = -1.336 bis -4.614 (differenziertes m, SiC), -96.106 [d, J(POC=C) = 5.49 Hz, =CH<sub>2</sub>], -125.551 (s, *o*-Phenyl-C), -128.161 (s, *m*-Phenyl-C), -128.407 (s, *p*-Phenyl-C), -136.664 [d, J(POCC) = 5.49 Hz, Phenyl-C<sup>1</sup>], -152.782 ppm [d, J(POC) = 8.24 Hz, OC]. -<sup>31</sup>P-NMR F (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = +7.88 ppm. - IR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 3380 s (NH), 2945 st, 2895 s, 1625 m, 1570 s, 1490 s, 1350 st (PN), 1290 s, 1250 st (SiC), 1215 s, 1105 s, 1070 s, 1020 s, 1000 s, 965 st, 950 st, 900 st (=CH<sub>2</sub>), 850 sst (SiC), 760 sst, 690 s cm<sup>-1</sup>.

1,3-Bis(trimethylsilyl)-2,4-bis(trimethylsilylamino)-2,4-bis(trimethylsilylimino)-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-di-azadiphosphetid<sub>in</sub> (**3**): Eine analog zu **2a** aus 30 mmol **1** hergestellte, eingeeengte Reaktionslösung wird 3 h bei 10<sup>-2</sup>–10<sup>-3</sup> Torr auf 140–160°C Badtemp. erhitzt, wobei sich der Sumpf langsam verfestigt. Der Rückstand, der laut <sup>31</sup>P-NMR aus **2a** und **3** im Verhältnis von ca. 1:1.5 besteht, wird zweimal aus siedendem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. Ausb. 2.2 g **3** (3.75 mmol, 25%, bezogen auf **1**), Schmp. 264–266°C.

<sup>1</sup>H-NMR B (CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.03 (s), -0.19 (s), -0.28 (s) (drei Signale gleicher Intensität, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -1.93 ppm (breites m, NH). -<sup>13</sup>C-NMR D<sup>91</sup> (CDCl<sub>3</sub>): δ = -2.9 [t, J(P<sub>2</sub>NSiC) = 2.3 Hz, Ring-SiC], -3.4 [d, J(PNSiC) = 1.4 Hz, HNSiC], -5.7 ppm (A-Teil eines A<sub>3</sub>A<sub>3</sub>XX'-Heterospinsystems, Dreiliniennmultiplett etwa gleicher Intensität, J<sub>AX</sub> + J<sub>AX'</sub> = 4 Hz Abstand der äußeren Linien, P = NSiC). -<sup>31</sup>P-NMR F (CHCl<sub>3</sub>): δ = +24.94 ppm. - MS (90°C, 70 eV): *m/e* = 586 (19%, M<sup>+</sup>), 571 (100%, M - CH<sub>3</sub>), 556 (7%, M - 2CH<sub>3</sub>) und weitere Bruchstücke. - IR (KBr): 3385 st (NH), 2950 st, 2890 m, 1315 sst (PN), 1240 sst (SiC), 990 st, 925 st, 840 sst (SiC), 780 m, 757 s, 750 s, 740 s, 720 s, 690 s, 675 s, 647 m, 612 m, 560 s, 542 s, 505 m, 455 s cm<sup>-1</sup>.

C<sub>18</sub>H<sub>56</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>6</sub> (587.1) Ber. C 36.82 H 9.61 N 14.31 P 10.55 Si 28.70

Gef. C 36.86 H 9.78 N 14.15 P 10.72 Si 29.21 Mol.-Masse 561

Der Kühlfalleninhalt ergibt bei Normaldruckdestillation 1.4 g (10.7 mmol, 36%, bezogen auf eingesetztes **1**) 2-(Trimethylsiloxy)propen (**4a**), Sdp. 98°C (Lit.<sup>61</sup> 99–104°C). Das Destillat ist laut <sup>1</sup>H-NMR mit rund 14% Siloxan verunreinigt (Hydrolyse).

<sup>1</sup>H-NMR B (CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.132 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -1.685 [t, J(H<sub>2</sub>C=CCH<sub>3</sub>) = ca. 0.6 Hz, CCH<sub>3</sub>], -3.962 ppm [q, J(H<sub>3</sub>CC=CH<sub>2</sub>) = ca. 0.6 Hz, =CH<sub>2</sub>] (Lit.<sup>61</sup> δ = -0.18, -3.95 ppm). -<sup>13</sup>C-NMR D (CDCl<sub>3</sub>): δ = +1.821 (s, SiC), -20.824 (s, CH<sub>3</sub>), -89.246 (s, =CH<sub>2</sub>), -154.146 ppm (s, OC). - IR-Spektrum übereinstimmend mit Literatur<sup>61</sup>.

α-(Trimethylsiloxy)styrol (**4b**): Der Kühlfalleninhalt der Sublimation des Destillats bei der Darstellung von **2b** enthält neben rund 15% Acetophenon (laut <sup>1</sup>H-NMR) das Silylenol **4b**.

<sup>10</sup> E. Steger und G. Mildner, Z. Anorg. Allg. Chem. **332**, 314 (1964).

<sup>1</sup>H-NMR A (CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.24 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -4.46 (d), -4.93 [d, |J(HCH)| = 1.6 Hz, =CH<sub>2</sub>), -7.23 bis -8.07 ppm (m, Phenyl-H) (übereinstimmend mit Lit.<sup>6)</sup>. - <sup>13</sup>C-NMR D (CDCl<sub>3</sub>): δ = +1.82 (s, SiC), -89.185 (s, =CH<sub>2</sub>), -123.426 (s, o-Phenyl-C), -126.219 (s, m-Phenyl-C), -126.705 (s, p-Phenyl-C), -131.197 (s, Phenyl-C'), -153.964 ppm (s, OC). - MS (über GC-Einheit eingegeben, 70 eV): m/e = 192 (71%, M<sup>+</sup>), 191 (100%), 177 (95%, M - CH<sub>3</sub>), 163 (metastabiler Peak, ber. für 192 → 177 = 163.2), 119 (11%, M - Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) und weitere Bruchstücke.

[N-(Methylthiomethyl)trimethylsilylamino](trimethylsilylamino)(trimethylsilylimino)(trimethylsiloxy)phosphoran (**5a**): Zu 25 mmol **1** in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei 0°C innerhalb von 30 min unter Rühren eine Lösung von 25 mmol Dimethylsulfoxid in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen, zieht nach 2 h das Lösungsmittel i. Vak. ab und destilliert den Rest i. Hochvak. Ausb. 9.7 g (21.8 mmol, 87%), Sdp. 108 - 110°C/0.001 Torr.

<sup>1</sup>H-NMR A (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.18 [d, J(P=NSiCH) = 0.5 Hz], -0.21 (s), -0.24 (s), -0.31 ppm (s)(vier Signale gleicher Intensität, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR B<sup>11)</sup>(CDCl<sub>3</sub>): δ = +0.02 [d, J(P=NSiCH) = 0.5 Hz, P=NSiCH<sub>3</sub>], -0.18 (s, 1 tms), -0.27 (s, 2 tms), -2.00 (s, SCH<sub>3</sub>), δ<sub>A</sub> = -4.005, δ<sub>B</sub> = -4.119, Δδ<sub>AB</sub> = 0.114 ppm [|J<sub>AB</sub>| = 11.9 Hz, J<sub>AX</sub> = +19.42 Hz, J<sub>BX</sub> = +19.88 Hz, CH<sub>2</sub> (durch iterative Optimierung mit einem Rechner BNC-28, Programm ITRCAL der Fa. Bruker erhält man nach drei Schritten: Δδ<sub>AB</sub> = 0.114 ppm, |J<sub>AB</sub>| = 11.97 Hz, J<sub>AX</sub> = +19.24 Hz, J<sub>BX</sub> = +19.99 Hz)]. - <sup>13</sup>C-NMR C<sup>9)</sup>(CDCl<sub>3</sub>): δ = -3.41 (s, 2 tms), -4.18 (s, 1 tms), -5.64 [d, J(P=NSiC) = 4 Hz, P=NSiC], -16.51 (s, SCH<sub>3</sub>), -53.34 ppm [d, J(PNC) = 1.3 Hz, CH<sub>2</sub>]. - <sup>31</sup>P-NMR F (CDCl<sub>3</sub>): δ = +4.9 ppm, bei zugelassener Protonenkopplung X-Teil des ABX-Heterospinsystems J<sub>AX</sub> + J<sub>BX</sub> = ca. 38 Hz. - MS (25°C, 70 eV): m/e = 443 (7%, M<sup>+</sup>), 428 (55%, M - CH<sub>3</sub>), 414 (metastabiler Peak, berechnet für 443 → 428 = 413.5), 396 (11%, M - SCH<sub>3</sub>), 382 (4%, M - CH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>), 368 (31%, M - NCH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>), 295 (41%, M - Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>) und weitere Bruchstücke. - IR (Film): 3380 s (NH), 2950 st, 1320 st (b, PN), 1280 s, 1250 sst (SiC), 1102 m, 1012 st, 985 m, 950 st, 840 sst (SiC), 780 s, 760 s, 680 s, 640 s, 610 s, 590 s, 490 s, 460 s cm<sup>-1</sup>.

C<sub>14</sub>H<sub>42</sub>N<sub>3</sub>OPSSi<sub>4</sub> (443.9) Ber. C 37.88 H 9.54 N 9.47 P 6.98 S 7.22 Si 25.31  
Gef. C 37.67 H 9.60 N 9.73 P 7.37 S 6.94 Si 25.31  
Mol.-Masse 447

Umsetzung von **5a** mit Methyljodid: Zu 5 mmol (2.2 g) **5a** in 7 ml CHCl<sub>3</sub> werden unter Rühren 0.4 ml (6.4 mmol) Methyljodid gegeben. Nach 14 d wird das ausgefallene Trimethylsulfonium-iodid abfiltriert und zweimal mit CHCl<sub>3</sub> gewaschen. Ausb. 0.52 g (3.0 mmol, 60%, bezogen auf **5a**), Schmp. 203°C (sublimiert) (Lit.<sup>12)</sup> 203°C), IR-identisch mit Literaturprodukt<sup>12)</sup>.

[N-(Phenylthiomethyl)trimethylsilylamino](trimethylsilylamino)(trimethylsilylimino)(trimethylsiloxy)phosphoran (**5b**): Analog **5a** aus 16.5 mmol **1** in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 16.5 mmol Methylphenylsulfoxid in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ausb. 4.62 g (9.13 mmol, 55%), Sdp. 140 - 144°C/10<sup>-4</sup> Torr.

<sup>1</sup>H-NMR B (CDCl<sub>3</sub>): δ = +0.087 [d, J(P=NSiCH) = 0.44 Hz, P=NSiCH<sub>3</sub>], -0.094 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.154 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.188 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), δ<sub>A</sub> = -4.299, δ<sub>B</sub> = -4.433, Δδ<sub>AB</sub> = 0.134 [|J<sub>AB</sub>| = 11.3 Hz, J<sub>AX</sub> = +19.909 Hz, J<sub>BX</sub> = +20.403 Hz, CH<sub>2</sub>], -7.07 bis -7.36 ppm (m, Phenyl-H). - <sup>1</sup>H-NMR B (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -1.722 ppm (breites m, NH). - <sup>13</sup>C-NMR D (CDCl<sub>3</sub>): δ = -1.214, -1.396, -2.124 (drei s, SiC), -3.551 [d, J(P=NSiC) = 4.6 Hz, P=NSiC], -53.486 [d, J(PNC) =

<sup>11)</sup> Ohne Standard, chemische Verschiebung gegen Restprotonensignal des Lösungsmittels vermessen und mit δ<sub>CHCl<sub>3</sub></sub> = -7.27 ppm auf TMS umgerechnet.

<sup>12)</sup> Sadtler Research Laboratories, The Sadtler Standard Infrared Spectra, Vol. 2, 1119 K, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia 1966.

1.5 Hz, CH<sub>2</sub>), -126.643 (s, *p*-Phenyl-C), -129.011 (s, *m*-Phenyl-C), -131.197 (s, *o*-Phenyl-C), -136.904 ppm (s, Phenyl-C<sup>1</sup>). - <sup>31</sup>P-NMR F (CDCl<sub>3</sub>): δ = +5.6 ppm (bei zugelassener Protonenkopplung X-Teil des ABX-Heterospinsystems, J<sub>AX</sub> + J<sub>BX</sub> = ca. 37 Hz) (G, CDCl<sub>3</sub>): J<sub>AX</sub> + J<sub>BX</sub> = 39.55 Hz). - MS (25°C, 70 eV): *m/e* = 505 (0.3%, M<sup>+</sup>), 490 (3.4%, M - CH<sub>3</sub>), 396 (34%, M - SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 368 (34%, M - NCH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 295 (47%, M - Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), - NCH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 73 (100%, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

IR (Film): 3380 m (NH), 2950 sst, 2890 m, 1580 s, 1475 s, 1435 s, 1320 sst (PN), 1245 sst (SiC), 1100 m, 1080 m, 1010 st, 980 st, 945 st, 840 sst (SiC), 780 s, 760 st, 690 st, 640 s, 615 m, 595 s, 495 m cm<sup>-1</sup>.

C<sub>19</sub>H<sub>44</sub>N<sub>3</sub>OPSSi<sub>4</sub> (505.9) Ber. C 45.11 H 8.76 N 8.31 P 6.12

Gef. C 44.11 H 8.68 N 8.35 P 6.59

[422/76]