

Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XVII¹⁾**Phosphatriazene, -tetrazene und -pentazene**

Otto J. Scherer* und Walter Gläsel

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Pfaffenbergstr. 95, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 14. Februar 1977

Ausgehend von *N*-silylierten Diaminohalogenphosphinen, Aminohydrazinochlorphosphinen und Bis(hydrazino)chlorphosphinen erhält man entweder die Phosphatriazene **2**, 2-Phospha-1-tetrazene **5**, 3-Phospha-2-pentazene **9** oder die 1,3,2,4-Diazadiphosphetidine **3,4** und **7**. Für das Phosphatriazen **2c** konnte erstmals eine quantitative Dimerisierung zum 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin **3f** erreicht, beim Vierringsystem **7** ein Gleichgewicht mit der monomeren Einheit **5d** nachgewiesen werden. ¹H-, ³¹P-NMR- und einige UV-Spektren werden angegeben und teilweise diskutiert.

Elementorganic Amine/Imine Compounds, XVII¹⁾**Phosphatriazenes, Phosphatetrazenes, and Phosphapentazenes**

Starting with *N*-silylated diaminohalogenphosphines, aminohydrazinochlorphosphines, and bis(hydrazino)chlorphosphines the phosphatriazenes **2**, 2-phospha-1-tetrazenes **5**, 3-phospha-2-pentazenes **9**, or the 1,3,2,4-diazadiphosphetidines **3**, **4**, and **7** can be synthesized. Quantitative dimerization of **2c** to the 1,3,2,4-diazadiphosphetidine **3f** could be observed for the first time just as the equilibrium between the four-membered ring **7** and the monomeric unit **5d**. ¹H-, ³¹P NMR and some UV spectra are reported and discussed in some cases.

Mit der Synthese und Isolierung²⁾ der ersten – teilweise beachtlich stabilen – Phosphatriazene³⁾ wurde die klassische Phosphazene-Chemie (σ^4, λ^5 -Phosphazene) um eine neue, äußerst reaktionsfähige⁴⁾ Substanzklasse bereichert.

Phosphatriazene (Amino-imino-phosphine)

Vorstufe für die hier aufgeführten Phosphatriazene sowie 1,3,2,4-Diazadiphosphetidine bilden symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Diaminohalogenphosphine, die mindestens eine Trimethylsilylgruppe am Stickstoff gebunden enthalten.

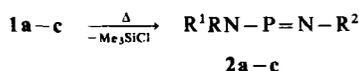
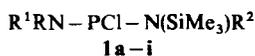
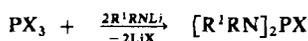
Mit Ausnahme von **1i** spalten alle anderen Verbindungen bei Raumtemperatur oder beim Destillationsversuch Trimethylhalogensilan ab. Dabei kann man bei **1a–c** die Phosphatriazene **2a–c**, bei **1e–h** die 1,3,2,4-Diazadiphosphetidine **3a–d** isolieren.

¹⁾ XVI. Mitteil.: O. J. Scherer und G. Schnabl, Chem. Ber. **109**, 2996 (1976).

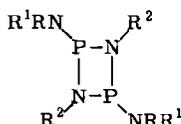
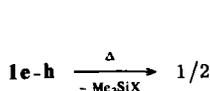
²⁾ ^{2a)} E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem. **85**, 586 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 585 (1973). – ^{2b)} O. J. Scherer und N. Kuhn, Chem. Ber. **107**, 2123 (1974). – ^{2c)} J. Organomet. Chem. **82**, C3 (1974). – ^{2d)} Angew. Chem. **86**, 899 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 811 (1974).

³⁾ Die Verbindungen werden auch als Amino-imino-phosphine, Phospha(III)azene sowie σ^2, λ^3 -Phosphazene bezeichnet.

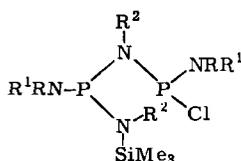
⁴⁾ Übersichtsartikel: E. Niecke und O. J. Scherer, Nachr. Chem. Tech. **23**, 395 (1975).



	R	R ¹	R ²
a	(CH ₃) ₃ Si	i-C ₃ H ₇	(CH ₃) ₃ C
b	(CH ₃) ₃ Si	CH ₃	(CH ₃) ₃ C
c	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	(CH ₃) ₃ C
d	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	(CH ₃) ₃ C
e	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃ C
f	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	i-C ₃ H ₇
g	(CH ₃) ₃ Si	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇
h	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	(CH ₃) ₃ Si
i	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇



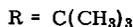
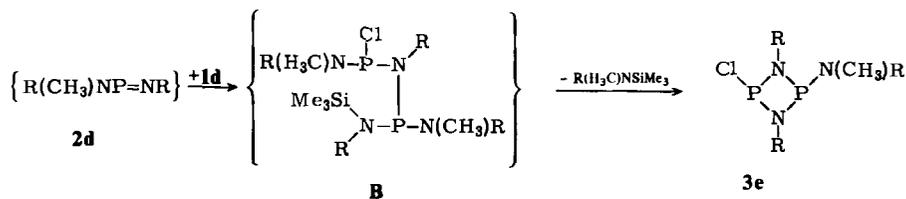
3	R	R ¹	R ²
a	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃ C
b	(CH ₃) ₃ Si	i-C ₃ H ₇	(CH ₃) ₃ Si
c	(CH ₃) ₃ Si	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇
d	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	(CH ₃) ₃ Si



A

Die Frage, ob bei der Synthese von **3** aus **1** die Zwischenstufe eines Phosphatriazens vom Typ **2** (intramolekulare Me₃SiX-Abspaltung bei **1**) oder die offenkettige Verbindung **A**⁵⁾ (intermolekulare Me₃SiX-Abspaltung bei **1**) durchlaufen wird, konnte nicht beantwortet werden.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß einerseits bei **1a** und **b** die Trimethylchlorsilan-Abspaltung derart erfolgt, daß ein Phosphatriazen mit dem *tert*-Butyl-Rest R² am Iminstickstoffatom entsteht, andererseits die theoretisch denkbaren Phosphatriazene mit einer i-C₃H₇-Gruppe am doppelt gebundenen Stickstoffatom (Vorstufen **1f, g**) nur die 1,3,2,4-Diazadiphosphetidine **3b, c** ergeben (wobei **1f** derart reagiert, daß R² bei **3b** jetzt eine Me₃Si-Gruppe ist). Eine Sonderstellung nimmt **1d** ein. Seine Crackdestillation ergibt als isolierbares Produkt ausschließlich **3e**.



⁵⁾ Diese Synthesestufe für 1,3,2,4-Diazadiphosphetidine konnte soeben am Beispiel eines *P-tert*-butyl-substituierten Derivates verifiziert werden: O. J. Scherer und G. Schnabl, *Angew. Chem.* **88**, 845 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 772 (1976).

Für seine Entstehung kann folgender Reaktionsablauf diskutiert werden: **1d** spaltet intramolekular Me_3SiCl unter Bildung der Phosphatriazen-Zwischenstufe **2d** ab, die ihrerseits ungecracktes Ausgangsmaterial an die $\text{P}=\text{N}$ -Ylid-Bindung addiert. **B** spaltet dann unter den gegebenen Versuchsbedingungen (Crackdestillation) $\text{R}(\text{H}_3\text{C})\text{NSiMe}_3$ ($\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$) ab (für weniger wahrscheinlich halten wir die Synthese von **3e** durch $[2 + 2]$ -Cycloaddition der Phosphatriazene $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\text{P}-\text{Cl}$ und **2d**).

Tab. 1. Stabilität und ^{31}P -NMR-Daten der Phosphatriazene $\text{R}^1\text{RN}-\text{P}=\text{N}-\text{R}^2$ (2)

2	R	R ¹	R ²	$\delta^{\text{a)}$	Beständigkeit ^{b)} gegenüber Raumtemp. und Tageslicht im verschlossenen Kolben	Lit.
a	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-317.7	> 1 Jahr	
b	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	CH_3	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-302.6	ca. 1–2 Wochen	
c	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-297.1	ca. 1–2 Wochen	4, 9a)
e	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-315	einige Monate	4, 6)
f	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-327.5	> 1 Jahr	2d)
g	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-330	ca. 1–2 Monate	2c)
h	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	-325	ca. 1–3 Monate	2a, b)

a) Bei **2e–h** wurde *n*-Hexan als Lösungsmittel verwendet.

b) Zeitraum, nach dem im ^1H -NMR-Spektrum erstmals neue Signale beobachtbar sind.

Sämtliche in Tab. 1 aufgelistete Phosphatriazene stellen destillierbare, grüngelbe Flüssigkeiten dar, deren Stabilität stark durch die Liganden R, R¹ und R² beeinflusst wird. Welch entscheidende Rolle dabei R² am Iminostickstoffatom zukommt, wird dadurch unterstrichen, daß sechs der unseres Wissens bislang isolierten sieben Phosphatriazene den sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Rest am Iminostickstoffatom gebunden enthalten, während die Trimethylsilyl-Gruppe nur einmal vertreten ist. Weniger einheitlich ist das Bild am Aminostickstoffatom. Hier gibt es den Hinweis, daß in bezug auf eine stabilisierende Wirkung die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - der $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppe den Rang abläuft. Beispiel hierfür sind **2b** und **2d**. Während ersteres isolierbar ist, kann letzteres vielleicht die Rolle einer Zwischenstufe spielen. Das Stabilitätsmaximum stellt offensichtlich die Kombination $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - und $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - oder $i\text{-C}_3\text{H}_7$ -Gruppe dar. Beide Phosphatriazene (**2a**, **f**) weisen selbst nach über einjährigem Lagern in Substanz im ^1H -NMR-Spektrum keine Signale von Zersetzungs- und/oder Dimerisierungsprodukten auf. **2f**^{2d)} wurde inzwischen als *trans*-Isomeres durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert⁷⁾.

Dimerisierung von Phosphatriazenen zu 1,3,2,4-Diazadiphosphetiden

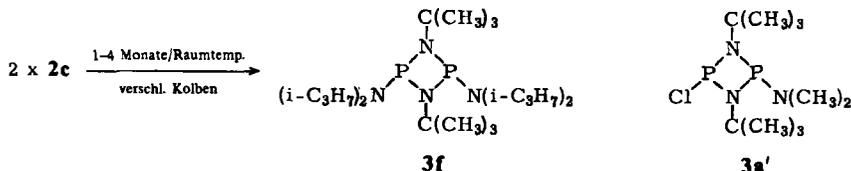
Monomere σ^2, λ^3 -Phosphazene werden in der Literatur⁸⁾ wiederholt als Zwischenstufe bei der Synthese von 1,3,2,4-Diazadiphosphetiden postuliert, wenngleich in vielen Fällen die inzwischen an einem Beispiel nachgewiesene und isolierte Vorstufe vom Typ A⁵⁾ eine

⁶⁾ Dissertation N. Kuhn, Univ. Kaiserslautern 1975.

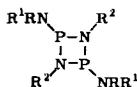
⁷⁾ S. Pohl, *Angew. Chem.* **88**, 723 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 687 (1976).

⁸⁾ Beispiele: A. Michaelis und G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27**, 490 (1894); A. R. Davies, A. T. Dronsfield, R. N. Haszeldine und D. R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1** **1973**, 379.

realistische Alternative darstellt. Eine Phospha(III)azen-Dimerisierung wurde erstmals bei **2c**^{9a)} sowie **2h**^{9b)} beschrieben und bei **2b** ebenfalls beobachtet. Während die beiden letzteren unter Normalbedingungen (verschlossener Kolben, Raumtemperatur) nicht quantitativ dimerisieren (40% **3g** aus **2b** innerhalb eines Jahres), ist dies dagegen bei **2c** erstmals der Fall.



Tab. 2. Physikalische Eigenschaften und ³¹P-NMR-Daten der 1,3,2,4-Diazadiphosphetidine **3a** – **h**



3	R	R ¹	R ²	δ	Sdp. (°C/Torr)	Schmp. (°C)	Lit.
a ^{a)}	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	−96.7	84 – 86/0.01		
b	(CH ₃) ₃ Si	i-C ₃ H ₇	(CH ₃) ₃ Si	−99.7	102 – 105/0.01	62 – 63	
c	(CH ₃) ₃ Si	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	−186.4		160 – 161	
d	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	(CH ₃) ₃ Si	−95.0	62 – 65/0.01	66 – 67	
e ^{b)}	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	−180.0 −120.9	105 – 108/0.01 ² J _{PP} = 38.0 Hz	80 – 81	
f	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	(CH ₃) ₃ C	−85.4		60 – 61	^{9a)}
g	(CH ₃) ₃ Si	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	−90.7		124 – 125	
h ^{c)}	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	−225.9		204 – 206	^{9b)}

^{a)} Entsteht im Gemisch mit ClP(NR)₂PN(CH₃)₂ [R = C(CH₃)₃] **3a'**.

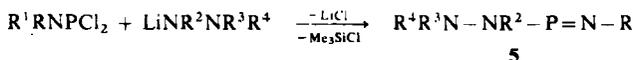
^{b)} R¹RN = einmal Cl.

^{c)} 10proz. Lösung in n-Hexan.

Vergleicht man bei **3** die Schmelzpunkte sowie die chemische Verschiebung der ³¹P-NMR-Signale (Tab. 2), so fällt auf, daß **3c** und **h** im Vergleich zu den restlichen Verbindungen sowohl eine wesentlich stärkere Tieffeldverschiebung als auch einen deutlich höheren Schmelzpunkt aufweisen.

Beides konnte soeben als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal für *cis*- und *trans*-[(CH₃)₃CPNCH₃]₂ nachgewiesen werden⁵⁾. Wendet man diese Zuordnungskriterien auf die in Tab. 2 aufgeführten Vierringe an, dann sollten **3c** und **h** *trans*-, alle anderen Verbindungen *cis*-Konfiguration (vgl. Formelbild von **3e** und **f**) besitzen. Für **3h** wurde diese Voraussage durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt^{9b)}, bei **3c** durch das ¹H-NMR-Spektrum zusätzlich erhärtet. Dieses weist für R² (nicht aber für R¹) zwei CH₃-Dubletts auf, was für die prochirale i-C₃H₇-Gruppe nur bei der *trans*-Konfiguration

⁹⁾ ^{9a)} Vorläufige Mitteilung; O. J. Scherer und W. Gläsel, *Angew. Chem.* **87**, 667 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 629 (1975). – ^{9b)} E. Niecke, W. Flick und S. Pohl, *Angew. Chem.* **88**, 305 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 309 (1976).

Tab. 3. Stabilität und ³¹P-NMR-Daten der 2-Phospha-1-tetrazen 5

5	R	R ²	R ³	R ⁴	δ	Beständigkeit ^{a)} gegenüber Raumtemp. und Tageslicht im verschlossenen Kolben	Lit.
a	(CH ₃) ₃ C	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	-327.5	ca. 1–2 Wochen	
b	(CH ₃) ₃ C	(CH ₃) ₃ Si	CH ₃	CH ₃	-321.2	ca. 2–3 Wochen	9a)
c	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	-296.5	ca. 2–3 Wochen	
d	(CH ₃) ₃ Si	CH ₃	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	-275.5	einige Minuten	

^{a)} Zeitraum, nach dem im ¹H-NMR-Spektrum erstmals neue Signale zu beobachten sind.

fähigkeit gekennzeichnet. In bezug auf ihre Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit sind sie den weniger reaktionsfähigen Phosphatriazen ähnlich. Da im Gegensatz zu **5c** und **d** – beide haben am α-Aminostickstoffatom als R² eine CH₃-Gruppe gebunden – **5a** und **b** die wanderungsfähige (CH₃)₃Si-Gruppe als R²-Ligand enthalten, muß für diese Verbindungen prinzipiell die 2-Phospha-2-tetrazen-Isomerenform als Strukturalternative in Erwägung gezogen werden. Den besten Hinweis für das Vorliegen eines 2-Phospha-1-tetrazens liefert ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (Tab. 4).

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten der 2-Phospha-1-tetrazen 5

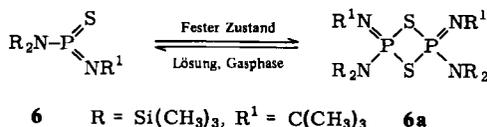
Signalgruppe	5a		5b		5c		5d	
	δ	J (Hz)						
Me ₃ Si–N–N	-0.20	0			-0.15	0	-0.10	0.3
Me ₃ Si–N–P	-0.37	0	-0.22	1.1				
Me ₃ Si–N=P							-0.17	0.3
Me–N–N–P			-3.05	0				
Me–N–P					-3.03	4.0	-3.0	2.3
Me ₃ C–N=P	-1.33	1.7	-1.37	1.7	-1.35	1.7		

Als wichtigstes Zuordnungskriterium muß die chemische Verschiebung sowie die Kopplungskonstante der am Iminostickstoffatom gebundenen (CH₃)₃C-Gruppe angesehen werden. Für die vergleichbaren Verbindungen **5a** – **c** unterscheiden sich die Werte praktisch nicht; außerdem liegt die Kopplungskonstante im gleichen Größenordnungsbereich wie bei entsprechenden Phosphatriazen. Als zusätzliches Indiz für die 2-Phospha-1-tetrazen-Isomerenform muß die bei den Phosphatriazen gefundene bevorzugte Stabilisierung des Iminostickstoffatoms durch die (CH₃)₃C-Gruppe angesehen werden. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch die bei **5d** beobachtbaren Befunde gestützt.

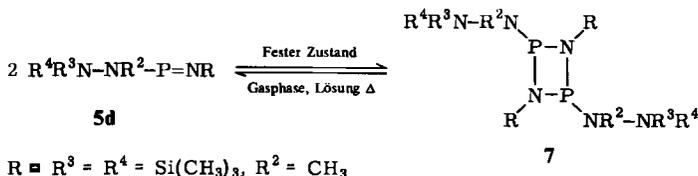
σ², λ³-Phosphazen/1,3,2,4-Diazadiphosphetidin-Gleichgewicht

Kürzlich konnte gezeigt werden, daß für das in Lösung monomer vorliegende Phosphor-Stickstoff-Ylid **6** der Koordinationszahl 3^{2c)} im festen Zustand Dimerisierung zu **6a** eintritt¹¹⁾.

¹¹⁾ S. Pohl, Chem. Ber. **109**, 3122 (1976).



Ein derartiges Gleichgewicht konnten wir jetzt erstmals für σ^2, λ^3 -Phosphazene am Beispiel des 2-Phospha-1-tetrazens **5d** auffinden.



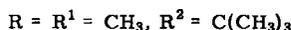
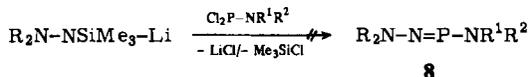
Beim Versuch, **5d** durch Vakuumdestillation zu isolieren, beobachtet man, daß zunächst eine gelbgrüne Flüssigkeit (Sdp. 75–85°C/0.01 Torr) übergeht, die noch während der Destillation in der Vorlage zu farblosen Kristallen des Vierringes **7** erstarrt. Tropft man die Flüssigkeit zu gefrorenem Benzol, dann kann man bei raschem Messen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (35°C) ca. 40% **5d** sowie ca. 60% **7** nachweisen. Verfolgt man dieses Gleichgewicht in ca. 20proz. 1-Chlornaphthalin-Lösung, so ergibt sich hierfür folgende Produktverteilung:

Temperatur (°C)	% 7	% 5d
100	100	0
130	≈ 60	≈ 40
150	≈ 35	≈ 65
170	0	100

Die Spaltung des Dimeren in das Monomere **5d** beginnt etwas unterhalb des Schmelzpunktes von **7**, der bei 127–128°C liegt, und ist bei 170°C vollständig. Ab ca. 130°C tritt eine Nebenreaktion (Zersetzung oder Oligomerisierung) ein, deren prozentualer Anteil bei 170°C auf ca. 20% anwächst. Möglicherweise eröffnet die hier gewonnene Erkenntnis einen neuen Weg zu kurzlebigen σ^2, λ^3 -Phosphazenen. Für **7** schlagen wir eine *cis*-Struktur ($\delta^{31}\text{P} = -124.9$) vor. In Analogie zu **6a** könnten auch hier vielleicht sterische Gründe für die leichte Monomerisierung verantwortlich sein.

2-Phospha-2-tetrazene (Amino-hydrazono-phosphine)

Voraussetzung für die Syntheseplanung ist die Wahl einer Vorstufe mit nur einer $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe.

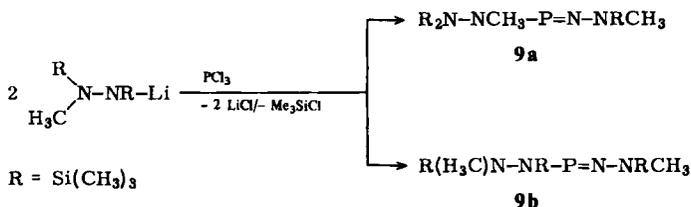


Bei den durchgeführten Versuchen führte obige Reaktion – nicht aber die Umsetzung mit $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ oder $\text{R} = \text{R}^1 = \text{R}^2 = i\text{-C}_3\text{H}_7$ – zu einem Teilerfolg. Anstelle von **8** kann dessen Dimeres als stabiles Endprodukt isoliert werden^{9a)}; ein Ergebnis, das nur bedingt als Hinweis für eine 2-Phospha-2-tetrazen-Zwischenstufe gedeutet

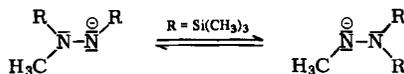
werden kann (vgl. dazu auch das Massenspektrum sowie die Problematik der 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin-Bildung bei der Synthese von Phosphatriazenen). Für den formal von **8** ableitbaren Vierring ordnen wir aufgrund des Schmelzpunktes (65–67°C) sowie des ^{31}P -NMR-Signals ($\delta = -79.2$) versuchsweise die *cis*-Konfiguration zu.

3-Phospha-2-pentazene (Hydrazino-hydrazono-phosphine)

Versucht man, in der Chemie der Phosphor-Azene die Synthesegrenzen in bezug auf die Kettenlänge auszuloten, so zeigt sich, daß zumindest bei den Phosphapentazenen diese noch nicht erreicht ist. Die ersten Vertreter dieser Substanzklasse sind auf dem angegebenen Weg darstellbar.



9a und **b** fallen als bislang destillativ nicht trennbares Isomerengemisch an. Ihre Stabilität (verschlossener Kolben) reicht von einigen Tagen (Raumtemperatur) bis zu einigen Wochen (Eisschrank). Die zusätzliche Bildung von **9a** kann man dann verstehen, wenn man berücksichtigt, daß Lithiumsalze silylierter Hydrazine Silylgruppenwanderungen eingehen¹²⁾.



Interessant ist die Beobachtung, daß zur erfolgreichen Synthese von **9** zumindest geringe Mengen an LiCl erforderlich sind. Mehrere Versuche, das völlig klare Filtrat zu destillieren, ergaben ausschließlich polymere Rückstände. Als Konsequenz dieser Beobachtung wurde bei den weiteren Versuchen auf eine Filtration verzichtet. Möglicherweise eröffnet diese Erkenntnis einen ganz neuen Aspekt für die bislang erfolglosen Synthesversuche bei σ^2, λ^3 -Phosphazenen. Für **9a** und **b** wurde die in Tab. 5 getroffene Zuordnung versucht.

Tab. 5. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der 3-Phospha-2-pentazene **9**

Signalgruppe	9a		9b	
	δ	J (Hz)	δ	J (Hz)
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{N}-\text{P}$	-0.22	0	-0.18	0
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{N}=\text{P}$	-0.15	0	-0.15	0
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{P}$			-0.40	0.2
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{N}=\text{P}$	-2.98	4.9	-2.99	5.7
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{P}$	-3.21	1.8		
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{N}-\text{P}$			-2.77	0
^{31}P -NMR: δ		-245.2		-268.5

¹²⁾ R. West, M. Ishikawa und R. E. Bailey, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4068 (1967).

Vergleicht man die UV-Spektren des Phosphatriazens **2f**^{2d}, 2-Phospha-1-tetrazens **5b** sowie des 3-Phospha-2-pentazen-Isomerengemisches, so beobachtet man in Abhängigkeit von der Kettenlänge den Tab. 6 zu entnehmenden Trend.

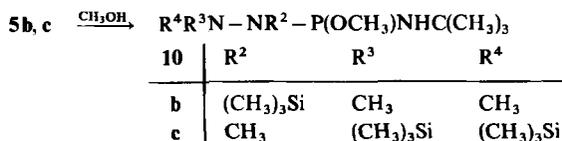
Tab. 6. UV-Spektren der σ^2, λ^3 -Phosphazene **2f**, **5b** und **9** [in n-Heptan, λ_{\max} in nm (lg ϵ)]

Phosphatriazen 2f	Phosphatetrazen 5b	Phosphapentazen 9 ^{a)}
278 (3.40)	269 (2.97)	230 (intensitätsstarke Schulter)
345 (2.00)	359 (1.88)	429 (0.895)
grüngelb	gelbgrün	gelb

^{a)} Isomerenverhältnis **9a** : **9b** ca. 1 : 2.

Reaktion von σ^2, λ^3 -Phosphazenen mit Methanol

In Analogie zum Phosphatriazen **2g**^{2c)} addieren die 2-Phospha-1-tetrazene **5b** und c Methanol unter Bildung der Amino-hydrazino-phosphine **10**.



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. – ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren: Varian NV 14- oder EM 390-Spektrometer, ca. 10proz. Benzollösungen bei ¹H-NMR (TMS int.) und ca. 30proz. Benzollösungen bei ³¹P-NMR (85proz. Phosphorsäure ext.; negatives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung). Die gefundenen Flächenverhältnisse stimmten mit den berechneten gut überein. – Massenspektren: Varian MAT 311, nur der Molekül- (wenn vorhanden) und Basis-Ion-Peak sind angegeben. – UV-Spektren: Zeiss DMR 10-Spektrometer. – Molekülmassen: kryoskopisch oder ebullioskopisch in Benzol.

[*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino]chlor[isopropyl(trimethylsilyl)amino]phosphin (**1a**): 19.7 g (150 mmol) Isopropyl(trimethylsilyl)amin in 100 ml Ether werden bei Raumtemp. mit 150 mmol n-Butyllithium-Hexan-Lösung metalliert. Diese Lösung wird bei -78°C langsam zu 20.6 g (150 mmol) PCl_3 , gelöst in 150 ml Ether, getropft. Man erwärmt auf Raumtemp., tropft anschließend bei -78°C eine Lösung von 21.8 g (150 mmol) metalliertem $(\text{CH}_3)_3\text{CNHSi}(\text{CH}_3)_3$ (vgl. voranstehende Metallierung) in 100 ml Ether zu, rührt über Nacht (wobei Raumtemp. erreicht wird), filtriert über eine G 3-Fritte, engt im Wasserstrahlvakuum ein, nimmt mit ca. 50 ml Pentan auf, kocht kurz auf, filtriert und entfernt die Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Das nicht destillierbare Produkt liegt in einer NMR-spektroskopischen Reinheit von ca. 95% vor; Rohausb. 37.5 g (110 mmol, 73%). – ¹H-NMR: CH_3Si $\delta = -0.35$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz), -0.48 (s), $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - 1.08$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), -1.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), $(\text{CH}_3)_3\text{C} - 1.38$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz), $\text{CH} - 3.77$ bis -4.30 (m).

[*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino]chlor[methyl(trimethylsilyl)amino]phosphin (**1b**): Mit 15.5 g (150 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHCH}_3$, 150 mmol n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, 20.6 g (150 mmol) PCl_3 , 21.8 g (150 mmol)

$(\text{CH}_3)_3\text{CNHSi}(\text{CH}_3)_3$ und 150 mmol $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$. Lösungsmittelmengen und Versuchsdurchführung analog **1a**. Rohausb. 29.1 g (102 mmol, 68%). Reinheit 80–90%. – $^1\text{H-NMR}$: CH_3Si $\delta = -0.23$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz), -0.45 (s), CH_3C -1.35 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz), CH_3N -2.57 (d, $^3J_{\text{PH}} = 8.5$ Hz).

[tert-Butyl(trimethylsilyl)amino]chlor[diisopropylamino]phosphin (1c): Aus 40.4 g (200 mmol) $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NPCl}_2$, 29.1 g (200 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{CNHSi}(\text{CH}_3)_3$ und 200 mmol $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$. Das metallierte Silylamin in 150 ml Ether wird bei -78°C zum Aminodichlorphosphin in 500 ml Ether getropft. Weitere Aufarbeitung wie bei **1a** [gelegentlich empfiehlt sich nach der Aufnahme in Pentan (hier 100 ml) ein kurzes Erwärmen zum Sieden]. Rohausb. 52.6 g (169 mmol, 85%). Reinheit ca. 90%. – $^1\text{H-NMR}$: CH_3Si $\delta = -0.10$ (s), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -0.70 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), -0.83 (d, $^3J_{\text{PH}} = 6.7$ Hz), $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -0.95 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz), CH -2.87 bis -3.60 (m = 2 sich überlagernde Septetts, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz).

[tert-Butylmethylamino][tert-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorphosphin (1d): Aus 29.1 g (200 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{CNHSi}(\text{CH}_3)_3$, 200 mmol $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ und 33.8 g (180 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{CNCH}_3\text{PCl}_2$. Lösungsmittelmengen und Versuchsdurchführung analog **1c**. Rohausb. 25.7 g (79 mmol, 88%), NMR-spektroskopisch rein. – $^1\text{H-NMR}$: CH_3Si $\delta = -0.48$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz), CH_3C -1.30 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.3$ Hz), -1.33 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.7$ Hz), CH_3N -2.55 (d, $^3J_{\text{PH}} = 8.0$ Hz).

$(\text{CH}_3)_3\text{CNCH}_3\text{PCl}_2$: 150.0 g (1.72 mol) *tert*-Butylmethylamin in 500 ml Ether werden bei Raumtemp. mit 1030 ml (1.72 mol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert. Diese Lösung wird bei Eiskühlung zu 236.3 g (1.72 mol) PCl_3 in 1000 ml Ether getropft. Nach Rühren über Nacht wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt (100 Torr), mit 200 ml Pentan aufgenommen, kurz aufgekocht, über eine G3-Fritte filtriert, 2 mal mit je 20 ml Pentan gewaschen und fraktionierend destilliert (wegen des heftigen Schäumens erfolgt dies aus einem 500-ml-Destillierkolben). Ausb. 165.0 g (0.88 mol, 51%), Sdp. $74^\circ\text{C}/12$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$: CH_3C $\delta = -1.05$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 3.8$ Hz), CH_3N -2.70 (d, $^3J_{\text{PH}} = 4.3$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -172.4$.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{NP}$ (188.0) Ber. C 31.94 H 6.43 N 7.45

Gef. C 31.60 H 6.51 N 7.33 Molmasse 174

1e–g: siehe Darstellung von **3a–c**.

Chlor[diisopropylamino][bis(trimethylsilyl)amino]phosphin (1h): Aus 20.2 g (100 mmol) $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NPCl}_2$, 16.1 g (100 mmol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ und 100 mmol $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$. Lösungsmittelmengen und Versuchsdurchführung analog **1c**. Rohausb. 25.6 g (78 mmol, 78%). Reinheit: ca. 75%. – $^1\text{H-NMR}$: CH_3Si $\delta = +0.07$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -0.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), -0.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), CH -2.92 bis -3.60 (m).

Chlor[diisopropylamino][isopropyl(trimethylsilyl)amino]phosphin (1i): 13.79 g (105 mmol) $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ in 70 ml Ether werden bei Raumtemp. mit 61 ml (105 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert. Anschließend wird diese Lösung bei -10°C (Eis/Kochsalz) zu 20.2 g (100 mmol) $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NPCl}_2$ in 230 ml Ether getropft. Dann wird über Nacht gerührt, im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, mit 100 ml Pentan versetzt, über eine G3-Fritte filtriert und über eine 10-cm-Vigreuxkolonne zweimal fraktionierend destilliert. Sdp. $75\text{--}77^\circ\text{C}/0.01$ Torr bzw. 136 bis $138^\circ\text{C}/10$ Torr. Ausb. 14.56 g (49.0 mmol, 49%). – $^1\text{H-NMR}$: CH_3Si $\delta = -0.30$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.3$ Hz), $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{N}$ -1.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), -1.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$ -1.27 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), -1.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), CH -4.40 bis -3.07 (4 sich überlagernde Septetts mit $^3J_{\text{HH}}$ jeweils 6.6 Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -139.7$. – MS (70 eV): $m/e = 296$ (2%, M^+), 93 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{ClN}_2\text{PSi}$ (296.9) Ber. C 48.54 H 10.18 N 9.44

Gef. C 47.93 H 10.43 N 9.75 Molmasse 262

(tert-Butylimino)[isopropyl(trimethylsilyl)amino]phosphin (2a): Das oben beschriebene rohe **1a** wird über eine 10-cm-Vigreuxkolonne fraktionierend destilliert (starkes Schäumen, Bad-

temp. bis maximal 130°C). Ausb. 18.1 g (78 mmol, 52%, bezogen auf PCl_3). Sdp. 46–49°C/0.01 Torr. — $^1\text{H-NMR}$: CH_3Si δ –0.25 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.0$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ –1.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ –1.37 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.7$ Hz), CH –3.86 (dubl. Septett, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$, $^3J_{\text{PH}} = 10.0$ Hz). — MS (17 eV): $m/e = 232$ (39%, M^+), 175 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{PSi}$ (232.4) Ber. C 51.69 H 10.84 N 12.06

Gef. C 51.72 H 10.92 N 12.10 Molmasse 244

(*tert*-Butylimino)/methyl(trimethylsilyl)amino]phosphin (**2b**): Das oben erhaltene rohe **1b** wird über eine 10-cm-Vigreuxkolonne fraktionierend destilliert (starkes Schäumen, Badtemp. bis maximal 140°C). Die Vorlagen wurden mit Eiswasser gekühlt. Ausb. 9.7 g (47.6 mmol, 32%, bezogen auf PCl_3). Sdp. 31–34°C/0.01 Torr. — $^1\text{H-NMR}$: CH_3Si δ –0.15 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.3$ Hz), CH_3C –1.40 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.7$ Hz), CH_3N –2.87 (d, $^3J_{\text{PH}} = 5.3$ Hz). — MS (19 eV): $m/e = 204$ (86%, M^+), 189 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$).

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_2\text{PSi}$ (204.3) Ber. C 47.03 H 10.36 N 13.71

Gef. C 46.85 H 10.33 N 14.15 Molmasse 213

(*tert*-Butylimino)(diisopropylamino)phosphin (**2c**): Das oben beschriebene rohe **1c** wird über eine 10-cm-Vigreuxkolonne fraktionierend destilliert [zuerst wird bei 0.01–0.001 Torr farbloses unumgesetztes ($i\text{-C}_3\text{H}_7$) $_2\text{NPCl}_2$ bis zu einer Badtemp. von ca. 120°C abdestilliert; anschließend **2c** bei 2 Torr unter starkem Schäumen bis zu einer Badtemp. von maximal 150°C überdestilliert]. Ausb. 30.4 g [150 mmol, 75.1%, bezogen auf ($i\text{-C}_3\text{H}_7$) $_2\text{NPCl}_2$]. Sdp. 29–32°C/0.01 Torr bzw. 56–59°C/2 Torr. — $^1\text{H-NMR}$: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ δ –1.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz), CH_3C –1.40 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.6$ Hz), CH –4.05 (m). — MS (70 eV): $m/e = 202$ (4%, M^+), 44 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{P}$ (202.3) Ber. C 59.38 H 11.46 N 13.85

Gef. C 59.65 H 11.18 N 13.39 Molmasse 217

1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4-(*tert*-butylmethylamino)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (**3e**): Das rohe **1d** (s. oben) wird über eine 10-cm-Vigreuxkolonne fraktionierend destilliert. Ausb. 12.4 g (38.1 mmol, 42%), Sdp. 105–108°C/0.01 Torr, Schmp. 80–81°C. — $^1\text{H-NMR}$: CH_3CNCH_3 δ = –1.22 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz), CH_3C –1.32 (t, $^4J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz), CH_3N –2.78 (d, $^3J_{\text{PH}} = 2.3$ Hz). — MS (19 eV): $m/e = 325$ (85%, M^+), 239 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{ClN}_3\text{P}_2$ (325.8) Ber. C 47.93 H 9.28 N 12.90

Gef. C 47.90 H 9.35 N 12.80 Molmasse 332

1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-bis(dimethylamino)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (**3a**) und 1,3-Di-*tert*-butyl-2-chlor-4-dimethylamino-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (**3a'**): 29.1 g (200 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{CNHSi}(\text{CH}_3)_3$ in 150 ml Ether werden bei Raumtemp. mit 124 ml (200 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert, und diese Lösung wird bei –78°C zu 29.1 g (200 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{NPCl}_2$ in 450 ml Ether getropft. Anschließend wird über Nacht gerührt (wobei Raumtemp. erreicht wird), im Wasserstrahlvakuum eingengt, mit 50 ml Pentan verdünnt, kurz aufgekocht, über eine G3-Fritte filtriert, zweimal mit Pentan gewaschen und die Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand enthält bereits kleine $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe mehr ($^1\text{H-NMR}$). Die fraktionierende Destillation über eine 10-cm-Vigreuxkolonne ergibt 14.2 g ($\approx 50\%$) eines Gemisches an **3a** und **3a'** ($\approx 40:60$). Sdp. 84–86°C/0.01 Torr bei Redestillation. — $^1\text{H-NMR}$: Eine zweifelsfreie Zuordnung ist noch nicht möglich (es besteht der Hinweis auf eine P– NMe_2 -Rotationsbehinderung). — $^{31}\text{P-NMR}$: **3a**: $\delta = -96.7$, **3a'**: $\text{P}(\text{Cl})$ $\delta = -181.6$ (d), $\text{P}(\text{N})$ –131.0 (d), $^2J_{\text{PP}} = 33.0$ Hz.

2,4-Bis[isopropyl(trimethylsilyl)amino]-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (**3b**): Aus 24.2 g (150 mmol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ in 100 ml Ether, 94 ml (150 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung und 20.6 g (150 mmol) PCl_3 in 300 ml Ether sowie 19.7 g (150 mmol) $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$

in 100 ml Ether und 94 ml (150 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung. Versuchsdurchführung wie bei **3a**: Metalliertes $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ wird bei -78°C zur Lösung der Zwischenstufe $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{-NPCl}_2$ getropft. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bleiben farblose Kristalle zurück (leicht verunreinigtes **1f**), die sich nach einigen Tagen Aufbewahren in eine schwach gelbe Flüssigkeit umwandeln (Me_3SiCl -Abspaltung aus **1f**). Die fraktionierende Destillation über eine 10-cm-Vigreuxkolonne (starkes Schäumen) ergibt zunächst eine bei $37\text{--}52^\circ\text{C}/0.01$ Torr übergehende dünnflüssige gelbgrüne Fraktion (Phosphatriazen?), die sehr schnell farblos und teilweise fest wird. Nach Redestillation an der Kolonne Ausb. 3.12 g (6.3 mmol, 8%), Sdp. 102 bis $105^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Schmp. $62\text{--}63^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$: CH_3Si $\delta = -0.28$ (s), -0.37 (t, $^4J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), CH -4.17 bis -4.93 (m). — MS (25 eV): $m/e = 496$ (25%, M^+), 367 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_4$ (496.9) Ber. C 43.51 H 10.14 N 11.28

Gef. C 43.73 H 9.87 N 10.70 Molmasse 474

1,3-Diisopropyl-2,4-bis[isopropyl(trimethylsilyl)amino]-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (3c): 78.8 g (600 mmol) $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ in 400 ml Ether werden bei Raumtemp. mit 353 ml (600 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert, und diese Lösung wird langsam bei -78°C zu 81.2 g (300 mmol) PBr_3 in 900 ml Ether getropft. Aufarbeitung wie bei **3a**. Die von ca. $50\text{--}80^\circ\text{C}/0.01$ Torr an der 10-cm-Vigreuxkolonne übergehende Fraktion stellt zunächst ein Substanzgemisch dar (flüssig), aus dem innerhalb einiger Wochen (verschlossener Kolben, Raumtemp.) kleine Spieße auskristallisieren. Sie werden durch Abfrühen (G3) und schnelles Waschen mit kaltem Pentan rein erhalten. Ausb. 4.7 g (10.8 mmol, 7%), Schmp. $160\text{--}161^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$: CH_3Si $\delta = -0.33$ ($^4J_{\text{PH}} + ^6J_{\text{PH}} = 3.7$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$ -1.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz) und -1.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}(\text{Si})$ -1.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), CH -3.20 und -4.20 (m). — MS (15 eV): $m/e = 436$ (100%, M^+).

$\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2$ (436.7) Ber. C 49.51 H 10.62 N 12.83

Gef. C 49.10 H 10.69 N 12.50 Molmasse 419

2,4-Bis(diisopropylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (3d): Das rohe **1h** (s. oben) wird über eine 10-cm-Vigreuxkolonne fraktionierend destilliert (starkes Schäumen!). Ausb. 6.2 g (14.2 mmol, 28%), Sdp. $62\text{--}65^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Schmp. $66\text{--}67^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$: CH_3Si $\delta = -0.32$ (t, $^4J_{\text{PH}} = 0.6$ Hz), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -1.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), CH -3.40 bis -4.13 (m). — MS (18 eV): $m/e = 436$ (6%, M^+), 336 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2$ (436.7) Ber. C 49.51 H 10.62 N 12.83

Gef. C 49.40 H 10.50 N 12.40 Molmasse 405

3c und **3d**, die unterschiedliche Konfiguration aufweisen, stellen zusätzlich Isomere dar, bei denen die Liganden vertauscht sind.

1,3-Di-tert-butyl-2,4-bis(diisopropylamino)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (3f): 1.0 g (4.9 mmol) zweifach destilliertes **2e** werden im verschlossenen Kolben bei Raumtemp. aufbewahrt. Die grüngelbe Flüssigkeit entfärbt sich langsam, wobei farblose Kristalle ausfallen. Nach ca. 1–4 Monaten (verschiedene Versuche) ist die Kristallisation quantitativ. Ausb. 1.0 g (2.45 mmol, 100%), Schmp. $60\text{--}61^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ $\delta = -1.23$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), CH_3C -1.43 (möglicherweise „Triplet“ bei Gerät mit besserer Auflösung), CH -3.40 bis -4.30 (m). — MS (29 eV): $m/e = 404$ (5%, M^+), 304 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{P}_2$ (404.6) Ber. C 59.38 H 11.46 N 13.85

Gef. C 59.00 H 11.21 N 13.30 Molmasse 378

2-Brom-1,3-di-tert-butyl-4-tert-butylamino-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (4a) und **2,4-Dibrom-1,3-di-tert-butyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (4b)**: 21.8 g (150 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{CNHSi}(\text{CH}_3)_3$ in 100 ml

Pentan werden bei Raumtemp. mit 88 ml (150 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert und 2 h unter Rückfluß erwärmt. Diese Lösung wird bei -78°C langsam zu 20.3 g (75 mmol) PBr_3 in 250 ml Pentan getropft. Es wird über Nacht gerührt (dabei wird Raumtemp. erreicht), filtriert (G3-Fritte), im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und fraktionierend destilliert. Die von 100 bis $110^\circ\text{C}/0.01$ Torr übergende Fraktion, die noch ca. 20% **4b** enthält, wird aus n -Hexan umkristallisiert. Ausb. 4.2 g (11.8 mmol, 32%, bezogen auf PBr_3), Schmp. 86°C . – $^1\text{H-NMR}$: CH_3CNH $\delta = -0.47$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.3$ Hz), CH_3C -0.77 (t, $^4J_{\text{PH}} = 1.1$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\text{P}(\text{Br})$ $\delta = -218.3$ $\text{P}(\text{NH})$ -146.1 , $^2J_{\text{PP}} = 50.0$ Hz.

4a durch Umsetzung in Ether unter Verwendung einer Hilfsbase: Zu 20.3 g (75 mmol) PBr_3 in 250 ml Ether werden bei -78°C 21.8 g (150 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{CNHSi}(\text{CH}_3)_3$ und 15.2 g (150 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ in 100 ml Ether getropft. Aufarbeitung wie voranstehend beschrieben. Der Rückstand, der bereits annähernd rein ist, wird aus n -Hexan umkristallisiert. Ausb. 5.6 g (15.8 mmol, 42%). Physikalische und spektroskopische Eigenschaften wie voranstehend.

4b: Zu 28.3 g (387.5 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$ in 300 ml Ether werden bei -78°C 33.8 g (125 mmol) PBr_3 in 50 ml Ether getropft. Nachdem die Reaktionsmischung Raumtemp. erreicht hat, wird filtriert (G3-Fritte), mit 50 ml Ether gewaschen und fraktionierend destilliert (Feststoffdestillation). Ausb. 7.2 g (19.9 mmol, 32%), Sdp. $105-115^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Schmp. 99°C . – $^1\text{H-NMR}$: CH_3C $\delta = -1.20$ (t, $^4J_{\text{PH}} = 1.2$ Hz). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -223.8$. – MS (23 eV): $m/e = 364$ (5%, M^+ mit Isotopenmuster), 283/285 (100). Für **4a** und **b** schlagen wir eine *cis*-Struktur vor.

(*tert*-Butylimino) [tris(trimethylsilyl)hydrazino]phosphin (**5a**): 17.4 g (120 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{CNHSi}(\text{CH}_3)_3$ in 100 ml Ether werden bei Raumtemp. mit 72 ml (120 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert, und diese Lösung wird bei Eiskühlung zu 16.5 g (120 mmol) PCl_3 in 300 ml Ether getropft. Anschließend wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, auf -78°C gekühlt und das metallierte Hydrazin [29.8 g (120 mmol) Tris(trimethylsilyl)hydrazin¹³] in 200 ml Ether mit 74 ml (120 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert und 2 h unter Rückfluß erwärmt] langsam zugetropft. Nach Rühren über Nacht (dabei wird Raumtemp. erreicht) wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt (ca. 50 Torr), 50 ml Pentan werden zugegeben, dann wird kurz aufgekocht, filtriert (G3-Fritte), mit 30 ml Pentan gewaschen und über eine 10-cm-Vigreuxolonne fraktionierend destilliert (äußerst heftiges Schäumen). Vorlauf: Tris(trimethylsilyl)hydrazin. Sdp. $60-85^\circ\text{C}/0.01$ Torr (Badtemp. ca. $130-150^\circ\text{C}$). Diese Fraktion wird über eine Mikrodestillationsapparatur erneut fraktionierend destilliert. Ausb. 3.5 g (10.1 mmol, 8%, bezogen auf PCl_3), Sdp. $63^\circ\text{C}/0.01$ Torr. – MS (20 eV): $m/e = 349$ (62%, M^+), 174 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{PSi}_3$ (349.7) Ber. C 44.65 H 10.38 N 12.02

Gef. C 44.15 H 10.26 N 11.75 Molmasse 358

(*tert*-Butylimino) [2,2-dimethyl-1-(trimethylsilyl)hydrazino]phosphin (**5b**)^{9a}): 29.6 g (200 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{CNHSi}(\text{CH}_3)_3$ in 100 ml Ether werden mit 124 ml (200 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert. Diese Lösung tropft man unter Eiskühlung zu 26.1 g (190 mmol) PCl_3 in 300 ml Ether, rührt 1 h bei Raumtemp. und kühlt auf -78°C . Hierzu tropft man langsam 200 mmol $(\text{CH}_3)_2\text{-NNLiSi}(\text{CH}_3)_3$ [erhältlich durch Metallierung von 26.5 g (200 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{NNHSi}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁴] in 100 ml Ether mit 124 ml (200 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung], rührt 12 h weiter und arbeitet wie bei **5a** beschrieben auf. Ausb. 9.3 g (40 mmol, 21%, bezogen auf PCl_3), Sdp. $44-45^\circ\text{C}/0.01$ Torr. – MS (32 eV): $m/e = 233$ (2%, M^+), 190 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_3\text{PSi}$ (233.4) Ber. C 46.32 H 10.36 N 18.01

Gef. C 46.43 H 10.36 N 17.94 Molmasse 212

¹³ U. Wannagat und H. Niederprüm, Z. Anorg. Allg. Chem. **310**, 32 (1961).

¹⁴ U. Wannagat und F. Höfler, Monatsh. Chem. **97**, 976 (1966).

(*tert*-Butylimino)[1-methyl-2,2-bis(trimethylsilyl)hydrazino]phosphin (**5c**): Aus 58.1 g (400 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{CNHSi}(\text{CH}_3)_3$ in 200 ml Ether, 237 ml (400 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung und 54.9 g (400 mmol) PCl_3 in 600 ml Ether sowie 76.2 g (400 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHNCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ¹³⁾ in 200 ml Ether und 237 ml (400 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung. Versuchsdurchführung wie bei **5a** beschrieben. Ausb. 39.6 g (136 mmol, 34%, bezogen auf PCl_3), Sdp. 55–57°C/0.01 Torr. – MS (18 eV): $m/e = 291$ (19%, M^+), 189 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{PSi}_2$ (291.5) Ber. C 45.32 H 10.37 N 14.41

Gef. C 45.20 H 10.38 N 14.60 Molmasse 295

[1-Methyl-2,2-bis(trimethylsilyl)hydrazino](trimethylsilylimino)phosphin (**5d**) sowie 2,4-Bis[1-methyl-2,2-bis(trimethylsilyl)hydrazino]-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (**7**): Aus 24.2 g (150 mmol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$, 88.2 ml (150 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, 20.6 g (150 mmol) PCl_3 , 28.6 g (150 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCH}_3\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁵⁾ und 88.2 ml (150 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung. Lösungsmittelmengen und Versuchsdurchführung wie bei **5a** beschrieben. Nach Abziehen der Lösungsmittel bleibt eine klare, leicht gelbliche Lösung zurück, die wenig später beinahe schlagartig in breiten Nadeln kristallisiert. Destillation bei 0.001 Torr im NS 29-Kolben (heftiges Schäumen) gibt bei Sdp. 75–85°C eine gelbgrüne Flüssigkeit, die sich während der Destillation entfärbt und allmählich fest wird. Ausb. 20.0 g (32.5 mmol, 43%) **7**, Schmp. 127–128°C. – ¹H-NMR: $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NN}) \delta = -0.28$ (s), $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NP}) -0.35$ (t, ⁴ $J_{\text{PH}} = 0.7$ Hz), $\text{CH}_3(\text{N}) -2.85$ (,,t"/³ $J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}} = 2.4$ Hz). – ³¹P-NMR: $\delta = -124.9$. – MS (15 eV): $m/e = 615$ (2%, M^+), 189 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{P}_2\text{Si}_2$ (615.2) Ber. C 39.05 H 9.83 N 13.71

Gef. C 38.20 H 9.66 N 13.70 Molmasse 572

5d: 7.0 g (22.7 mmol) reines **7** werden erneut destilliert. In der Vorlage befinden sich 10 ml Benzol, die mit flüssigem N_2 gekühlt sind. Von der benzolischen Lösung wird sofort nach dem Auftauen das ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum (Tab. 3 und 4) aufgenommen. Ca. 40% **5d**. Eine weitere Charakterisierung ist wegen der großen Dimerisierungstendenz nicht möglich.

Versuch zur Darstellung des 2-Phospha-2-tetrazens **8**; 2,4-Bis(*tert*-butylmethylamino)-1,3-bis(dimethylamino)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin^{9a)}: 19.8 g (150 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{NNHSi}(\text{CH}_3)_3$ ¹³⁾ in 150 ml Ether werden bei Raumtemp. mit 87 ml (150 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert. Diese Lösung wird bei –78°C zu 26.8 g (142.5 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{CNCH}_3\text{PCl}_2$ in 200 ml Ether getropft. Aufarbeitung wie bei **1a**. Rohausb. 31.3 g (110.3 mmol, 77%) (*tert*-Butylmethylamino)chlor-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsilyl)hydrazino]phosphin, Reinheit ca. 95%. – ¹H-NMR: $\text{CH}_3\text{Si} \delta = -0.33$ (s), $\text{CH}_3\text{C} -1.27$ (d, ⁴ $J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz), $\text{CH}_3(\text{NN}) -2.55$ (s), $\text{CH}_3\text{N}(\text{P}) -2.65$ (d, ³ $J_{\text{PH}} = 5.0$ Hz). Die zähe orangefarbene Flüssigkeit spaltet bei Raumtemp. langsam Me_3SiCl ab (mehrere Tage); ab ca. 80°C erfolgt dies schnell (deshalb keine Reinigung durch Destillation möglich). Die Destillation über eine 10-cm-Vigreuxkolonne ergibt bei 0.01 Torr eine Fraktion vom Siedebereich 105–115°C. Diese wurde 5 h auf 175°C erwärmt und erneut destilliert (dabei verschwindet das im ¹H-NMR zusätzlich beobachtbare Signal einer Verunreinigung). Ausb. 6.24 g (17.8 mmol, 25%), Sdp. 84°C/0.01 Torr, Schmp. 65–67°C. – ¹H-NMR: $\text{CH}_3\text{C}(\text{NCH}_3) \delta = -1.37$ (,,t"/⁴ $J_{\text{PH}} + ^6J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz), $\text{CH}_3\text{N}(\text{N}) -2.70$ (s), $\text{CH}_3\text{N}(\text{P}) -2.83$ (,,t"/³ $J_{\text{PH}} + ^5J_{\text{PH}} = 2.6$ Hz). – ³¹P-NMR: $\delta = -79.2$. – MS (28 eV): $m/e = 350$ (39%, M^+), 175 (100 $\text{M}^+/2$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{P}_2$ (350.4) Ber. C 47.98 H 10.36 N 23.98

Gef. C 49.34 H 10.21 N 24.15 Molmasse 365

[1-Methyl-2,2-bis(trimethylsilyl)hydrazino][methyl(trimethylsilyl)hydrazono]phosphin (**9a**) und [2-Methyl-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazino][methyl(trimethylsilyl)hydrazono]phosphin (**9b**): 19.04g

¹⁵⁾ U. Wannagat und W. Liehr, Z. Anorg. Allg. Chem. **299**, 341 (1959).

(100 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCH}_3\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁴⁾ in 50 ml Ether werden bei Raumtemp. mit 60 ml (100 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert. Nach Abkühlen auf -78°C werden dazu 6.87 g (50 mmol) PCl_3 in 50 ml Ether innerhalb von ca. 1 h getropft. Nach Rühren über Nacht (dabei wird Raumtemp. erreicht) engt man im Wasserstrahlvakuum ein, gibt 50 ml Pentan zu, kocht kurz auf und läßt einen Tag stehen. Anschließend werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand (er enthält noch das LiCl) fraktionierend destilliert. Ausb. 5.1 g (15.1 mmol, 30%), Sdp. $70-85^\circ\text{C}/0.0001$ Torr (Badtemp. bis maximal 150°C). Eine Redestillation ergibt 3.5 g reines Substanzgemisch (**9a**:**9b** $\approx 1:2$), Sdp. $79-85^\circ\text{C}/0.0001$ Torr. Arbeitet man derart auf, daß durch eine grobe Fritte filtriert wird, dann läßt sich die Ausb. auf ca. 45% steigern. Das Isomerenverhältnis ist dann im Vorlauf **9a**:**9b** $\approx 2:1$, im Nachlauf **9a**:**9b** $\approx 1:2$. Offensichtlich beeinflussen eine Reihe noch abzuklärender experimenteller Parameter (Zutropfgeschwindigkeit, Temperatur) die Produktverteilung. — MS (18 eV): $m/e = 336$ (100%, M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{PSi}_3$ (336.6) Ber. C 39.25 H 9.88 N 16.64
Gef. C 39.30 H 10.08 N 16.00 Molmasse 341

tert-Butylamino[2,2-dimethyl-1-(trimethylsilyl)hydrazino]methoxyphosphin (**10a**): 4.67 g (20 mmol) **5b** werden in 10 ml Ether gelöst und bei Eiskühlung 0.64 g (20 mmol) Methanol in 10 ml Ether langsam zugetropft. Anschließend wird 2 h bei Raumtemp. gerührt und fraktionierend destilliert. Ausb. 4.35 g (16.4 mmol, 82%), Sdp. $56-57^\circ\text{C}/0.01$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$: CH_3Si $\delta = -0.25$ (s), CH_3C -1.20 (s), CH_3N -2.67 (s), CH_3O -3.25 (d, $^3J_{\text{PH}} = 13.3$ Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -126.1$. — MS (16 eV): $m/e = 265$ (1%, M^+), 132 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{OPSi}$ (265.4) Ber. C 45.25 H 10.63 N 15.83
Gef. C 45.90 H 10.67 N 15.70 Molmasse 239

tert-Butylamino(methoxy)[1-methyl-2,2-bis(trimethylsilyl)hydrazino]phosphin (**10b**): Aus 4.37 g (15 mmol) **5c** mit 0.48 g (15 mmol) Methanol. Lösungsmittel und Durchführung analog **10a**. Ausb. 3.83 g (11.9 mmol, 79%), Sdp. $53-54^\circ\text{C}/0.01$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$: CH_3Si $\delta = -0.23$ (s), CH_3C -1.22 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.0$ Hz), CH_3N -2.77 (d, $^3J_{\text{PH}} = 7.5$ Hz), CH_3O -3.32 (d, $^3J_{\text{PH}} = 12.0$ Hz). — MS (16 eV): $m/e = 323$ (2%, M^+), 190 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{OPSi}_2$ (323.6) Ber. C 44.54 H 10.59 N 12.99
Gef. C 44.10 H 10.39 N 13.40 Molmasse 294

[57/77]