

Neue 1,3,2,4-Diazadiphosphetidine

Werner Zeiß*, Christian Feldt, Josef Weis und Gudrun Dunkel

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

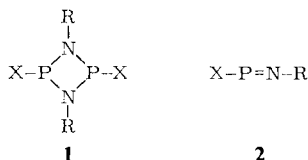
Eingegangen am 21. Juni 1977

Die Reaktion von Chlorbis(dialkylamino)phosphanen mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid eröffnet einen bequemen Weg zu den 1,3,2,4-Diazadiphosphetidinen **5a–f**, deren Erst- und Zweitoxidation durch O_2 , S_8 , $N_3Si(CH_3)_3$ und Alkylhalogenide am Beispiel von **5a** ausführlicher untersucht wird. **5a–f** fallen bei der Darstellung fast ausschließlich als *cis*-Isomere an, die thermische Behandlung führt – wie NMR-spektroskopisch gezeigt wird – zu einem *cis-trans*-Isomerengemisch. Auch die Methiodide **9a–f** zeigen *cis-trans*-Isomerisierung.

New 1,3,2,4-Diazadiphosphetidines

The 1,3,2,4-diazadiphosphetidines **5a–f** are easily prepared by the reaction of chlorobis(dialkylamino)phosphanes with sodium bis(trimethylsilyl)amide. Further oxidation reactions by O_2 , S_8 , $N_3Si(CH_3)_3$, and alkyl halides are tested in detail in the case of **5a**. As shown by NMR spectroscopy, **5a–f** are obtained from synthesis almost exclusively as *cis* isomers which on thermal treatment form a mixture of *cis* and *trans* isomers. Methiodide adducts **9a–f** show this isomerisation as well.

1,3,2,4-Diazadiphosphetidine **1** sind cyclische Dimere der λ^3 -Phosphazene **2**. Deren Entdeckung^{1–3)} und die Isolierung von **1**, $X = Cl$, $R = tBu$ ⁴⁾, hatten eine bemerkenswerte Renaissance der Chemie der Diazadiphosphetidine **1** zur Folge^{5–19)}, nachdem der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse schon von *Michaelis* und *Schröter*²⁰⁾ vor über 80 Jahren beschrieben wurde.



¹⁾ E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.* **85**, 586 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 585 (1973).

²⁾ O. J. Scherer und N. Kuhn, *Chem. Ber.* **107**, 2123 (1974).

³⁾ E. Niecke und O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* **23**, 395 (1975).

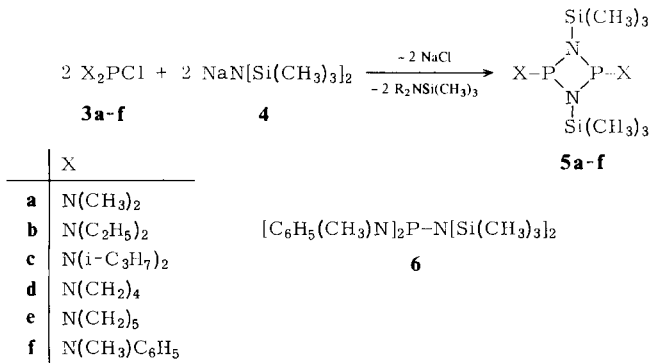
⁴⁾ O. J. Scherer und P. Klusmann, *Angew. Chem.* **81**, 743 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 752 (1969).

⁵⁾ A. R. Davies, A. T. Dronsfield, R. N. Hazeldine und D. R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1** **1973**, 379.

⁶⁾ F. L. Bowden, A. T. Dronsfield, R. N. Hazeldine und D. R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1** **1973**, 516.

Darstellung der 2,4-Bis(dialkylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidine

Wir fanden in der Umsetzung von Chlorbis(dialkylamino)phosphanen (**3a–f**) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (**4**) einen bequemen Weg zu den Diazadiphosphetidinen **5a–f**, der unter Abspaltung von NaCl und Silylamin verläuft.



Die Reaktion dürfte in allen Fällen zunächst zu einem Phosphorigsäure-trisamid analog **6** führen, das in diesem Fall isoliert, NMR-spektroskopisch charakterisiert und schließlich thermisch in das Diazadiphosphetidin **5f** übergeführt wurde.

Dagegen ist nicht geklärt, ob die Cyclisierung aus den Trisamiden wie **6** die Stufe eines λ^3 -Phosphazens durchläuft⁶⁾. Nach unseren Erfahrungen ergeben die Reaktionen der Chlorbis(dialkylamino)phosphane **3** mit **4** unter Silylamin-Abspaltung sehr viel höhere Ausbeuten an **5** als die der Dichlor(dialkylamino)phosphane, z. B. **7a, b** unter Chlorsilan-Abspaltung. Unter analogen Reaktionsbedingungen entstehen hierbei – wie auch aus den Dichlorphosphanen **7c, d** sowie mit PCl₃ – jeweils unter NaCl-Abspaltung **8a–e**, die sich dann aber, obwohl teilweise beträchtlich instabil, nicht oder nur sehr schlecht weiter zu den Diazadiphosphetidinen **5** cyclisieren lassen.

⁷⁾ R. Jeffersen, J. F. Nixon, T. M. Painter, R. Keat und L. Stobbs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1414.

⁸⁾ O. J. Scherer und W. Gläfel, *Angew. Chem.* **87**, 667 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 629 (1975).

⁹⁾ O. J. Scherer und G. Schnabl, *Chem. Ber.* **109**, 2996 (1976).

¹⁰⁾ T. Kawashima und N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 1924 (1976).

¹¹⁾ O. J. Scherer und G. Schnabl, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 1462 (1976).

¹²⁾ E. Niecke, W. Flick und S. Pohl, *Angew. Chem.* **88**, 305 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 309 (1976).

¹³⁾ O. J. Scherer und G. Schnabl, *Angew. Chem.* **88**, 845 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 772 (1976).

¹⁴⁾ P. N. Hawker, L. S. Jenkins und G. R. Willey, *J. Organomet. Chem.* **118**, C44 (1976).

¹⁵⁾ W. Zeiß, *Angew. Chem.* **88**, 582 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 555 (1976).

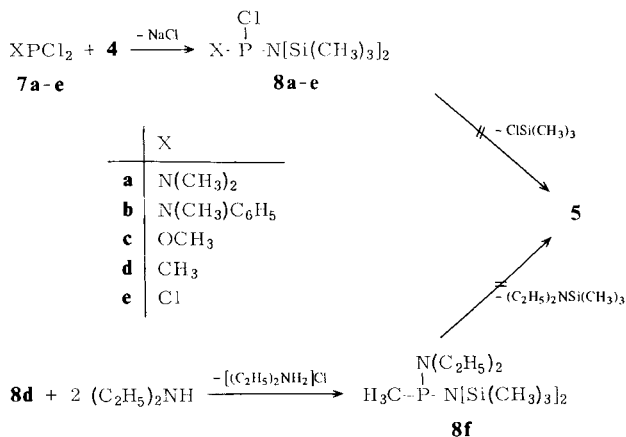
¹⁶⁾ W. Zeiß und Ch. Feldt, *J. Organomet. Chem.* **127**, C 5 (1977).

¹⁷⁾ W. Zeiß und J. Weis, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 485 (1977).

¹⁸⁾ G. Bulloch, R. Keat und D. G. Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 99.

¹⁹⁾ O. J. Scherer und W. Gläfel, *Chem. Ber.* **110**, 3874 (1977).

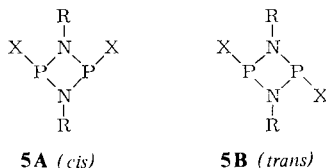
²⁰⁾ A. Michaelis und G. Schröter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27**, 490 (1894).



Die Zersetzungsprodukte von **8b–d** sind zähflüssige, NMR-spektroskopisch nicht weiter charakterisierbare Öle. Bei dem Versuch, **8a** zu destillieren, können nur etwa 5% **5a** isoliert werden, der Rest verharzt im Destillationsgefäß. Aus dem nicht destillierbaren **8e** entsteht allmählich eine blaßgelbe, in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlösliche Substanz. Auch eine Siloxan-Abspaltung etwa aus $(\text{H}_3\text{CO})_2\text{P}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ²¹⁾ zu einem 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin ist nicht bekannt. Wie **8f** zeigt, scheint auch die Silylamin-Abspaltung nur dann definiert zu einem 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin zu führen, wenn am Phosphor ein Aminorest verbleibt wie bei **5a–f**.

NMR-Spektren und Struktur

Drei bisher an 1,3,2,4-Diazadiphosphetidinen durchgeführte Kristallstrukturanalysen zeigen einen völlig^{12, 22)} oder nahezu²³⁾ ebenen PN-Vierring. Erachtet man die Inversionsbarriere am P^{III} als hoch¹⁸⁾, so sind *cis-trans*-Isomere bezüglich der Aminoreste an den beiden Phosphoratomen des Ringes (**5A** bzw. **5B**) zu erwarten.



Tatsächlich findet man bei den inzwischen dargestellten 1,3,2,4-Diazadiphosphetidinen in Abhängigkeit von den Resten X und R^{8, 13, 18)} und teilweise auch der Darstellungsmethode^{10, 17)} entweder reine *cis*- bzw. *trans*-Isomere oder Isomerengemische. Beide

²¹⁾ O. J. Scherer und R. Thalacker, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 1429 (1972).

²²⁾ W. Schwarz, H. Hess und W. Zeiß, unveröffentlicht. Anm. b. d. Korr. (28. 9. 1977): Die inzwischen ermittelte Kristallstruktur des umgelagerten Methoiodids **9a** zeigt, daß die beiden Dimethylaminoreste bezüglich der Ringebene *trans*-ständig angeordnet sind. Die Zuordnung der $\delta^{31}\text{P}$ -Werte zu den *cis*- und *trans*-Isomeren von **5a–f** und **9a–f** ist damit gesichert.

²³⁾ K. W. Muir und J. F. Nixon, J. Chem. Soc. D **1971**, 1405; K. W. Muir, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 259.

Isomere geben sich durch eine beträchtliche Verschiebungsdifferenz (etwa 100 ppm) ihrer $\delta^{31}\text{P}$ -Werte im Kernresonanzspektrum zu erkennen^{13, 17, 18)}. Für einen Alkylrest am Phosphor ergab ein Vergleich mit dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse, daß die Verschiebung bei tiefem Feld dem *trans*-Isomeren zukommt¹³⁾. Bei Amino-¹⁸⁾ und Alkoxyresten^{10, 17)} am Phosphor wurde bisher die „Tiefeldverschiebung“ dem *cis*-Isomeren zugeordnet.

Die 2,4-Bis(dialkylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidine **5a** – **f** entstehen zunächst als Isomere mit einer „Hochfeldverschiebung“ ($\delta^{31}\text{P}$ um -100) entweder ausschließlich oder zumindest in relativem Überschuß (Tab. 1).

Tab. 1. ^{31}P -NMR-Daten und Isomerenverhältnis der Diazadiphosphetidine **5a** – **f**

	$\delta^{31}\text{P}^{\text{a, b)}$		<i>cis</i> : <i>trans</i> ^{c)}		<i>cis</i> : <i>trans</i> ^{d)}	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>				
5a	-106.1	-198.0	100	0	30	70
5b	-104.2	-201.4	93	7	86	14
5c	-95.5		100	0	100	0
5d	-98.0	-183.8	90	10	10	90
5e	-102.7	-196.5	60	40	34	66
5f	-106.8	-208.7	90	10	67	33

^{a)} Hier wie im folgenden: alle $\delta^{31}\text{P}$ -Werte gegen 85proz. Phosphorsäure (extern) als Standard und nach tieferem Feld als negativ angegeben.

^{b)} Lösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol.

^{c)} Nach der Darstellung und vor Erhitzen.

^{d)} Nach Erhitzen in 1,2-Dichlorbenzol auf 100°C: **5a**, **b**, **f** 62 h, **5d**, **e** 24 h, **5c** 7 Tage. Bei **5d** und **e** tritt die Isomerisierung auch beim Stehenlassen in CDCl_3 -Lösung ein.

Da **1**, $\text{X} = \text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, $\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, eine Phosphorverschiebung von -225.9 aufweist und gemäß Kristallstrukturanalyse in der *trans*-Konfiguration vorliegt¹²⁾, ordnen wir auch bei **5a** – **f** den *trans*-Isomeren die ^{31}P -Verschiebung von etwa -200 zu. Somit entstehen zunächst bevorzugt die *cis*-Isomeren mit $\delta^{31}\text{P} \approx -100$.

Ebenso wie bei den 1,3-Diphenyl-1,3,2,4-diazadiphosphetiden nach NMR-Untersuchungen²⁴⁾ bei Raumtemperatur in Lösung bemerkt man bei **5a** – **f** neben unvermeidbarer Zersetzung beim Erhitzen der reinen *cis*-Isomeren oder des Isomerenmisches in 1,2-Dichlorbenzol charakteristische irreversible Verschiebungen innerhalb des Isomerenverhältnisses (Tab. 1). Im Fall der sterisch anspruchsvolleren offenkettigen Aminoreste am Phosphor (**5a** – **c**) erfordert die Isomerisierung eine höhere Aktivierungsenergie als bei den sterisch weniger anspruchsvollen cyclischen Aminoresten (**5d** und **e**), wo bereits nach 24 Stunden eine Umkehrung des Isomerenverhältnisses eingetreten ist. Bei **5c** ist auch nach 7 tägigem Erhitzen in 1,2-Dichlorbenzol auf 100°C keine Isomerisierung festzustellen.

Diese Reihenfolge der Isomerisierungsgeschwindigkeit kann als Hinweis darauf verstanden werden, daß die Isomerisierung hier entweder als Inversion an den Phosphor-Atomen oder über eine einseitige Ringöffnung²⁵⁾ abläuft und nicht etwa über eine Disso-

²⁴⁾ R. Keat, persönliche Mitteilung.

²⁵⁾ W. Schnabl, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1976.

$$\begin{array}{c} \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ | \\ \text{N} < \text{P} - \text{X} > \text{P} - \text{X} < \text{N} > \text{Y} \text{P} - \text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2 \text{ 6 bzw. 8} \\ | \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$$

Tab. 2. NMR-Daten^{a)} von X – P – X Y P – N[Si(CH₃)₃]₂ **6** bzw. **8**

X	Y bzw. cis/trans	$\delta^{31}\text{P}^{\text{e)}$	SiCH	XCH	$\delta^1\text{H}$	CCH	$J^{\text{b) bzw. } J^{\text{b)}}$ [Hz]		
							PNSiCH	PXCH	HCCH
5a	cis	-106.1 (-107.6)	0.13	2.71			0.5	8.4	
	trans	-198.0	0.0	2.78			0.4	8.2	
5b	cis	-104.2 (-101.2)	0.11	2.66 – 3.48	0.90		0.4	0	7.0
	trans	-201.4	0.0		1.06		0.4	0	7.0
5c	cis	-95.5 (-94.9)	0.16	3.41 – 4.11	1.15		0.55	0	6.7
5d	cis	-98.0 (-102.9)	0.18				0.4	0	0
	trans	-183.8 (-195.8)	0.03	3.04 – 3.21	1.35 – 1.95		0.4	0	0
5e	cis	-102.7 (-100.9)	0.15	3.0 – 3.7	1.1 – 1.7		0.5	0	0
	trans	-196.5 (-198.3)	0.0				0.5	0	0
5f	cis	-106.8 (-106.9)	0.15	3.10			0.45	2.8	
	trans	-208.7 (-201.5)	0.0	3.58	C ₆ H ₅ : 6.9 – 8.0 (m)		0.4	1.8	
5^{1,2)}	trans	-225.9 ^{d)}	0.08				0.55		
			XSICH 0.26 (t) und 0.52 (s)				3.8 (PXSICH)		
6	N(CH ₃)C ₆ H ₅	-107.0	0.23	2.88		C ₆ H ₅ 7.0 – 7.2 (m)	1.2	2.2	
8a	N(CH ₃) ₂	-201.0	0.30	2.59			1.4	13.2	
8b	Cl	-162.8	0.36	3.03			1.55	6.25	
	N(CH ₃)C ₆ H ₅	-200.0	0.32	3.57		C ₆ H ₅ 7.0 – 7.2 (m)	1.8	13.3	
8c	OCH ₃	-153.5	0.32	1.88			1.8	14.5	
8d	CH ₃	-188.0	0.295				2.5		
8e	Cl	-92.5	0.205	1.38 (PCH)				9.7	
	N(C ₂ H ₅) ₂			2.98 (NCH)	1.01			9.6	6.9
8²⁰⁾	OCH ₃	...	-0.258 ^{e)}	2.67			1.3	12.7	

^{a)} Hier wie im folgenden: $\delta^1\text{H}$ -Werte gegen TMS (intern) als Standard und gegen tieferes Feld als positiv angegeben.

^{b)} $J^{\text{f)} = J_{\text{PNC}} + J_{\text{PNCCH}}$.

^{c)} **5a** – **f** in 1,2-Dichlorbenzol, in Klammern die Werte in CDCl₃, **8a** – **d** in CDCl₃.

^{d)} Lösungsmittel C₆H₁₂, ¹H-NMR in CH₂Cl₂.

^{e)} Lösungsmittel C₆H₆, Standard TMS (extern).

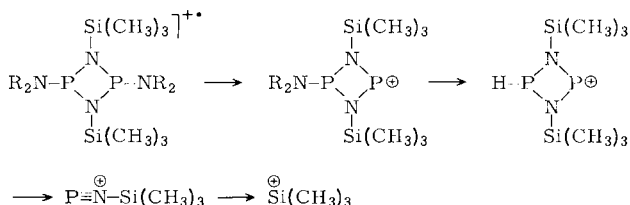
^{f)} Nicht bestimmt: komplexe Signalgruppen.

ziation zu einem λ^3 -Phosphazenen, die durch sterisch anspruchsvolle Reste am Phosphor deutlich begünstigt werden sollte. Ein solcher Isomerisierungsmechanismus wurde unlängst für einige 1,3-Dialkyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidine postuliert¹⁸⁾.

Neben den $\delta^{31}\text{P}$ - sind auch die $\delta^1\text{H}$ -Werte und PH-Kopplungskonstanten von **5a–f** charakteristisch (Tab. 2). Bei den Vierringen **5a–f** liegt $\delta^1\text{H}$ für die $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Protonen durchwegs bei höherem Feld als bei den offenkettigen Verbindungen **8a–f** und **6**. Die PNSiCH -Kopplung über den Vierring hinweg ist stets deutlich kleiner (0.5 Hz) als bei den offenkettigen Verbindungen (1.2 bis 2.5 Hz), wobei hier der Wert mit steigender Elektro-negativität der Substituenten am Phosphor wächst. Die PNSiCH -Kopplungen der *cis*- und *trans*-isomeren Vierringe sind vergleichbar, die Verschiebungen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Protonen beim *trans*-Isomeren liegt aber jeweils deutlich bei höherem Feld, verglichen mit dem *cis*-Isomeren.

Massenspektren

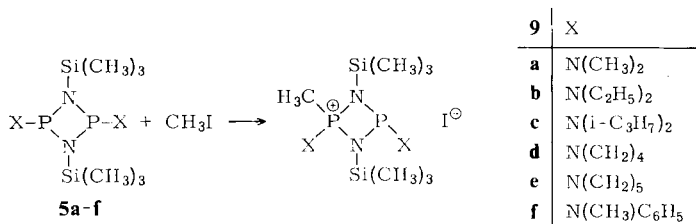
Die Massenspektren von **5a–f** zeigen folgenden Hauptzerfall, dessen einzelne Schritte jeweils durch metastabile Peaks belegt sind:



Als Basislinie tritt entweder das Diazadiphosphetidinium-Kation^{9,11)} oder das Trimethylsilyl-Kation auf. In keinem Fall beobachtet man neben dem Molekülpeak die Linie eines Ions mit der halben Molekülmasse. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu den 1,3-Diphenyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidenen, in deren Massenspektren die Linie des monomeren λ^3 -Phosphazens stets mit einer Intensität auftritt, die der des Molekülpeaks vergleichbar ist^{18,26)}. Überraschenderweise bricht der Diazadiphosphetidinring mit den sperrigen Trimethylsilylresten an den Stickstoffatomen erst nach der Abspaltung der Aminoreste an den beiden Phosphoratomen auseinander.

Methylierung der Diazadiphosphetidine **5a–f**

Die Alkylierung von Diazadiphosphetidenen ist bisher kaum beschrieben^{9,27)}. Versetzt man **5a–f** in Methylchlorid bei -70°C mit einem Überschuß von Methyljodid und



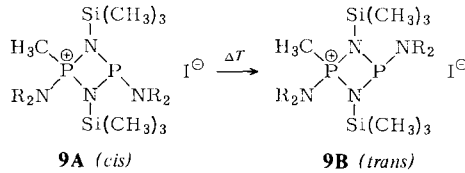
²⁶⁾ W. Zeiß und J. Weis, unveröffentlicht.

²⁷⁾ Rohm & Haas Co. (Erf. H. F. Wilson und C. E. Glassiek), US-Pat. 3187040 (12. Feb. 1965) [Chem. Abstr. **62**, 16068c (1965)].

überschichtet nach Erwärmen auf Raumtemperatur mit Ether, so kristallisiert jeweils das reine *cis*-Methoiodid-Isomere in Form farbloser Nadeln aus. Ausgehend von einem Isomerengemisch findet man die entsprechenden *trans*-Methoiodide im Filtrat.

Eine Zweitmethylierung findet auch bei einem Überschuß von Methyliodid nicht statt.

Wie **5a–f** zeigen auch deren Methoiodide **9a–f** *cis-trans*-Isomerisierung:



Tab. 3. ^{31}P -NMR-Daten und Isomenenverhältnis der Methyl-diazadiphosphetidinium-iodide **9a–f**

	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] ^{a)} , J_{PP} [Hz] ^{b)}						<i>cis</i> : <i>trans</i> ^{c)}	<i>cis</i> : <i>trans</i> ^{d)}		
	P^{V}	<i>cis</i> P^{III}	J_{PP}	P^{V}	<i>trans</i> P^{III}	J_{PP}				
9a	−33.5	−92.2	36	−54.3	−127.3	28	100	0	0	100
9b	−33.8	−97.6	38	−50.0	−137.6	26	100	0	50	50
9c	−30.3	−91.4	33				100	0	100	0
9d	−29.0	−87.1	36	−50.6	−119.4	33	90	10	50	50
9e	−26.2	−86.5	34	−51.5	−120.7	34	70	30	40	60
9f	−31.5	−87.8	38	−53.9	−125.3	20	100	0	30	70

a) Lösungsmittel CDCl_3 .

b) Kopplungskonstanten ± 5 Hz.

c) Nach Lösen in CDCl_3 .

d) Nach dreistündigem trockenem Erhitzen auf $100–130^\circ\text{C}$ (**9a–c, e, f**), dann in CDCl_3 gelöst, bzw. Erhitzen in 1,2-Dichlorbenzol auf 100°C (**9d**).

Tab. 4. ^1H -NMR-Daten der Methyl-diazadiphosphetidinium-iodide^{a)} **9a–f**

		$\delta^1\text{H}$				J [Hz]				
		PCH^{\oplus}	PNCH^{\oplus}	PNCH	SiCH^{\ominus} ^{c)}	PNCCH^{\oplus}	PNCCCH	PCH^{\oplus}	PNCH^{\oplus}	PNCH
9a	<i>cis</i> ^{b)}	2.33	3.10	2.80	0.31			14.4	11.0	10.2
	<i>trans</i> ^{b)}	2.70	3.00	2.85	0.28			15.0	11.0	10.0
9b	<i>cis</i> ^{b)}	2.34	3.80	3.30	0.46	1.31	1.18	13.8	16.4	13.8 ^{e)}
	<i>trans</i>	2.60	2.90–3.70		0.39	0.96–1.70		13.8		
9c	<i>cis</i> ^{b)}	2.36	3.58–4.56		0.36	1.50	1.36	13.2 ^{f)}		
9d	<i>cis</i>	2.31	3.03–3.78		0.33	1.80–2.16		14.9		
	<i>trans</i>	2.78	3.03–3.78		0.31	1.80–2.16		13.6		
9e	<i>cis</i>	2.36	2.89–3.61		0.38	1.36–1.86		14.5		
	<i>trans</i>	2.60	2.89–3.61		0.31	1.36–1.86		14.4		
9f	<i>cis</i> ^{d)}	2.25	3.33	2.74	0.46			14.5	10.5	4.5
	<i>trans</i> ^{d)}	2.30	3.33	3.33	0.40			14.5	10.5	4.5

a) Lösungsmittel CDCl_3 .

b) Reinsubstanzen, alle anderen Mischungen aus *cis* und *trans*.

c) Verbreiterte Singulets, $J_{\text{PNSiCH}} < 0.2$ Hz.

d) $\delta\text{C}_6\text{H}_5 = 7.0–7.7$.

e) $J_{\text{HCCH}(\text{P}^{\oplus})} = 7.2$, $J_{\text{HCCH}(\text{P})} = 6.8$ Hz.

f) $J_{\text{HCCH}(\text{P}^{\oplus})} = 8.6$, $J_{\text{HCCH}(\text{P})} = 8.5$ Hz.

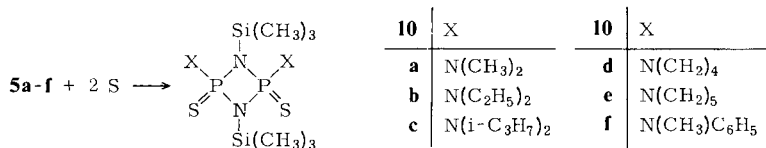
Erhitzen in Lösung führt hier allerdings (mit einer Ausnahme, **9d**) ausschließlich zur Zersetzung. Die Isomerisierung der Methoiodide läßt sich dagegen durch trockenes Erhitzen (Tab. 3) befriedigend erreichen.

Die Reihe **9a–c** zeigt, daß auch hier die Isomerisierungsgeschwindigkeit mit sterisch anspruchsvolleren Resten am Phosphor abnimmt. Die eindeutige Zuordnung der $\delta^{31}\text{P}$ -Verschiebung zum *cis*- bzw. *trans*-Isomeren bei **5a–f** und **9a–f** sollte durch eine Kristallstrukturanalyse von **9a** nach der Isomerisierung geklärt werden können, an der augenblicklich gearbeitet wird²²⁾.

Die ^1H -NMR-Spektren der Methoiodide **9a–f** sind in Tab. 4 angegeben.

Schwefelung der Diazadiphosphetidine **5a–f**

5a–f reagieren mit zwei mol Schwefel unter milden Bedingungen glatt zu den entsprechenden Disulfiden **10**.



Bei **5a–e** ergibt die Reaktion, an frisch gelösten Substanzen ausgeführt, jeweils nur ein Isomeres, bei **5f** sofort ein Gemisch von *cis-trans*-Isomeren, die sich nun, wie bei Diazadiphosphetidinen mit P^{V} zu erwarten¹⁸⁾, in ihrer ^{31}P -Verschiebung nur um 2.5 ppm unterscheiden (Tab. 5).

Tab. 5. NMR-Daten^{a)} der Diazadiphosphetidin-2,4-disulfide **10a–f**

	$\delta^{31}\text{P}$	$\text{SiCH}^{\text{d)}$	$\delta^1\text{H}$ NCH	CCH	J bzw. J' [Hz] PXCH HCCH	
10a	–48.1	0.300	2.95		12.5 ^{b)}	
10b	–44.8	0.333	3.62	1.18	^{c)}	6.8
10c	–44.6	0.458	4.30	1.45	^{c)}	7.0
10d	–38.6	0.316	3.43	1.90	^{c)}	^{c)}
10e	–44.0	0.353	3.2–3.6	1.6	^{c)}	^{c)}
10f	–41.6 (<i>cis</i>) ^{e)}	0.525	2.68	C_6H_5 7.1–7.3	11.3	

^{a)} **10a** in CH_2Cl_2 , alle anderen in CDCl_3 .

^{b)} Ber. $J + J' = 12.12$ Hz, $J_{\text{PNCH}} = 12.37$ Hz, $J_{\text{PNPNCH}} = 0.25$ Hz, $J_{\text{PP}} = 11.83$ Hz (gem. 10.23 Hz).

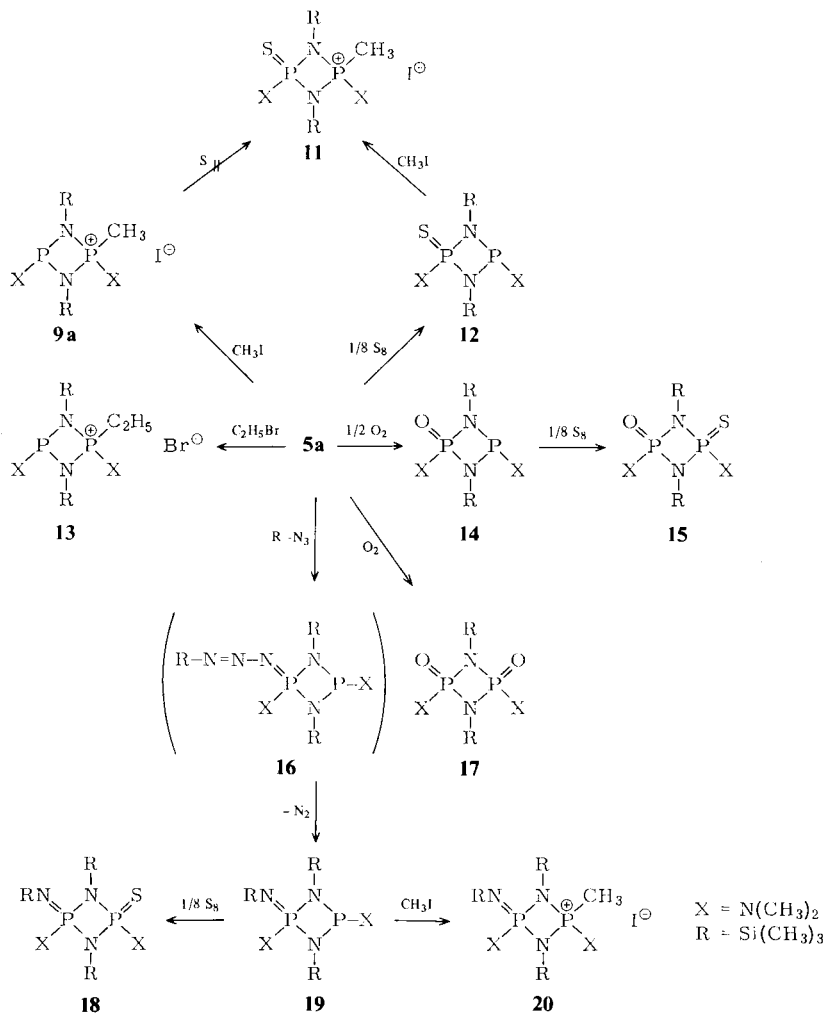
^{c)} Nicht bestimmbar.

^{d)} Verbreiterte Singulets, $J_{\text{PNSiCH}} < 0.2$ Hz.

^{e)} *trans*: $\delta^{31}\text{P} = -44.1$, $\delta^1\text{H}_{\text{(SiCH)}} = 0.484$.

Weitere Reaktionen mit dem Diazadiphosphetidin **5a**

Reaktionen von **5a** mit Biacetyl¹⁵⁾ und als Komplexligand¹⁶⁾ sind schon beschrieben. Die im Schema zusammengestellten weiteren Umsetzungen wurden (teilweise nur im NMR-Maßstab) durchgeführt, um die Reaktivität von **5a** bezüglich einer Erst- und Zweitsubstitution zu testen.



Mit Schwefel im Verhältnis 1:1 entsteht das Monosulfid **12**, das sich mit Methyljodid weiter zu **11** methylieren läßt. Wir erhielten **11** nicht durch Schwefelung des Methiodids **9a**²⁸⁾. Das Monooxidationsprodukt **14** läßt sich mit Schwefel zu **15** weiteroxidieren, während die zweifache Oxidation mit Sauerstoff zu **17** schwieriger zu erreichen ist. Sie gelingt durch längeres Erwärmen von **5a** in einer Atmosphäre von trockenem Sauerstoff auf 70°C, wobei **17** aber nicht analysenrein erhalten werden kann. Andere Oxidationsmittel wie DMSO und Pyridin-*N*-oxid führen zu nicht definierbaren Zersetzungsprodukten. **15** und **17** sind NMR-spektroskopisch charakterisiert. Auch das mit einem Überschuß von Ethylbromid entstehende Monoalkylierungsprodukt **13** zeigt *cis-trans*-Isomerisierung.

²⁸⁾ In einem anderen Fall ist die Schwefelung eines Diazadiphosphetidinium-methiodids gelungen: O. J. Scherer, persönliche Mitteilung.

Tab. 6. NMR-Daten der Verbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{N} \begin{array}{c} \text{X} \diagup \text{P} \diagdown \text{N} \diagup \text{Y} \\ \text{N} \diagdown \text{P} \diagup \text{N} \diagdown \end{array} \text{N}(\text{CH}_3)_2$ 11–20

X	Y	$\delta^{31}\text{P}$		J_{PP} [Hz]	SiCH	$\delta^1\text{H}$ NCH	PCH	PNSiCH	J_{PCH} [Hz]		PCH
		P_a	P_b						P_a	P_b	
10 ^{a)}	S	-48.1		11.3 ^{a)}	0.30 (s)	2.95			12.4		
11 ^{b)}	CH_3 ^{c)}	-46.8	-37.2	20	0.42 (s)	2.98	3.08	2.68	12.5	11.4	14.3
12 ^{b)}	S	-52.6	-92.6	22	0.24 (s)	2.98	2.71		12.0	9.0	
9 ^{a)}	CH_3 ^{c)}	-33.5	-92.2	36	0.29 (s)	3.10	2.82	2.36	11.3	9.4	14.3
13 ^{b)}	C_2H_5 ^{d)}	-42.7	-93.0	52	0.32 (d)	3.14	2.83	2.5–3.1 ^{e)}	0.3	10.5	9.3
14 ^{a)}	O	-9.2	-73.0	36	0.13 (d)	2.59	2.66		0.5	10.0	9.0
15 ^{b)}	S	-44.5	+0.8	25	0.25 (s)	2.92	2.82		12.0	11.0	
16 ^{a)}	$\text{N}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-13.6	-91.6	27	0.15 (d)	2.84	2.66		0.4	10.0	8.0
17 ^{a)}	O	+3.0			0.23 (s)	2.81			11.0		
18 ^{a)}	$\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$	+25.6	-44.8	22	0.20 (s)	2.74	2.86		11.8	12.2	
19 ^{a)}	$\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$	+11.3	-75.4	23	0.03 (s) ^{b)}				0.5	11.2	8.6
20 ^{a)}	$\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$	+27.1	-34.8	23	0.04 (d) ^{b)}				0.6		
	CH_3 ^{c)}				0.38 (d)	2.78	3.04	2.78	0.4	12.6	11.5
					0.01 (s) ^{b)}						12.7

a) In CH_2Cl_2 .

b) In CDCl_3 .

c) Iodid.

d) Bromid.

e) CCH_3 , $\delta = 1.22$, $J_{\text{HCH}} = 7.4$ Hz.

f) CH_2 : komplexes Multiplett, $J_{\text{PCH}} = 11.3$ Hz.

g) Aus dem ^1H -NMR-Spektrum berechnet.

h) Azid- bzw. Imin-Si(CH_3)₃.

Die Reaktion mit Trimethylsilylazid verläuft über ein nicht isoliertes Addukt der wahrscheinlichen Struktur **16** zum Monoimid **19**, dessen Reaktionsprodukte mit Schwefel **18** und Methyljodid **20** ebenfalls NMR-spektroskopisch charakterisiert sind (Tab. 6).

Wie man Tab. 6 entnimmt, ist schon die Oxidation *eines* der beiden Phosphoratome in **5a** mit einer allerdings recht unterschiedlichen Feldaufwärtsverschiebung der Signale *beider* Phosphoratome (**5a**: $\delta^{31}\text{P} = -107.6$) verbunden. Der noch verbleibende P^{III} zeigt chemische Verschiebungen zwischen $\delta = -93$ und -73 , die Werte für P^{V} schwanken zwischen -52 und $+11$. Die Zuordnung der beiden P^{V} -Signale nach der Zweitsubstitution läßt sich durch einen Vergleich sämtlicher ^{31}P -NMR-Daten erreichen. J_{PP} liegt, soweit meßbar, zwischen 20 und 50 Hz.

J. W. und G. D. danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Examensstipendium.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Inertgas und in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die ^1H -NMR-Spektren wurden auf einem Varian-A60-, die ^{31}P -NMR-Spektren auf einem Varian-HA 100- und die Massenspektren (MS) bei 70 eV und 25°C auf einem Varian-CH 7-Gerät vermessen. $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PCl}^{29)}$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{PCl}^{30)}$ und $\text{Na}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]^{31)}$ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die restlichen bisher nicht beschriebenen Chlorbis(dialkylamino)phosphane **3c–f** wurden wie folgt dargestellt:

Chlorbis(diisopropylamino)phosphan (3c): 40 g (0.29 mol) PCl_3 werden unter Rühren und Eiskühlung zu einer Lösung von 117 g (1.16 mol) Diisopropylamin in 400 ml Ether getropft. Nach 2 h Rückflußkochen und 2 h Rühren bei Raumtemp. wird abgefrittet und mehrmals mit Ether gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird i. Vak. destilliert. Ausb. 29 g (38%), Sdp. $62^\circ\text{C}/0.2$ Torr. – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -166.5$. – ^1H -NMR (CH_2Cl_2): CH $\delta = 3.95$ ($J_{\text{PNCH}} = 11.9$ Hz), CH_3 1.26 ($J_{\text{HCH}} = 6.8$ Hz).

Chlordipyrrolidinophosphan (3d): Zu 19.8 g (82 mmol) Tripyrrolidinophosphan³²⁾, $\delta^{31}\text{P} = -105.4$, gibt man unter Rühren tropfenweise 5.6 g (41 mmol) PCl_3 , erhitzt nach Abklingen der exothermen Reaktion 30 min auf 100°C und destilliert anschließend. Ausb. 21 g (82%), Sdp. $80^\circ\text{C}/0.07$ Torr. – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -154.9$.

Chlordipiperidinophosphan (3e): Die Darstellung erfolgt analog **3d** aus 26.2 g (92.5 mmol) Tripiperidinophosphan³²⁾, $\delta^{31}\text{P}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = -115.9$, und 6.35 g (46.2 mmol) PCl_3 durch Komproportionierung. Ausb. 24.3 g (75%), Sdp. $98^\circ\text{C}/0.2$ Torr. – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -151.9$.

Chlorbis(N-methylanilino)phosphan (3f): Unter Rühren und Eiskühlung werden 119 g (1.1 mol) frisch destilliertes *N*-Methylanilin in 400 ml Ether tropfenweise mit 38 g (0.28 mol) PCl_3 versetzt. Nach 2 h Rückflußkochen und Rühren über Nacht bei Raumtemp. wird abgefrittet, der farblose Niederschlag mehrmals mit Ether gewaschen und nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert. Ausb. 27.8 g (36%), Sdp. $115^\circ\text{C}/0.03$ Torr. ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -136.7$. Als Vorlauf werden bei $56^\circ\text{C}/0.04$ Torr 3.2 g Dichlor(*N*-methylanilino)phosphan, ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -158.0$, isoliert.

²⁹⁾ H. Nöth und H. J. Vetter, Chem. Ber. **94**, 1505 (1961).

³⁰⁾ J. R. Van Wazer und L. Maier, J. Am. Chem. Soc. **86**, 811 (1964).

³¹⁾ F. Raschig, Dissertation, Univ. München 1965.

³²⁾ R. Burgada, Ann. Chim. (Paris) **8**, 347 (1963).

2,4-Bis(dialkylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidine 5a–e

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 46.5 g (0.3 mol) **4** in 200 ml Ether tropft man bei -70°C unter Rühren eine Lösung von 0.3 mol **3** in 50 ml Ether und rührt noch 1 h bei -70°C . Dann entfernt man die flüchtigen Bestandteile i. Wasserstrahlvak. und nimmt den Rückstand mit 50 ml Pentan auf. Nach Abfrühen des Niederschlages und mehrmaligem Waschen mit Pentan zieht man das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. ab und destilliert den verbleibenden Rückstand. Auf diese Weise wurden erhalten:

2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (5a): Ausb. 75%, Sdp. $56-58^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, Schmp. 30°C . – MS (*m/e*, %): 324 (41) M^+ , 280 (100), 237 (69), 118 (51), 73 (32).

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2$ (324.5) Ber. C 37.01 H 9.31 N 17.26 Gef. C 36.99 H 9.21 N 17.58

2,4-Bis(diethylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (5b): Ausb. 36%, Sdp. $124-127^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr. – MS (*m/e*, %): 380 (27) M^+ , 308 (77), 237 (84), 118 (55), 73 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2$ (380.6) Ber. C 44.17 H 10.06 N 14.72 Gef. C 44.02 H 10.01 N 14.44

*2,4-Bis(diisopropylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (5c)*³³⁾: Ausb. 42%, Sdp. $108^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr. – MS (*m/e*, %): 436 (16) M^+ , 336 (100), 237 (50), 118 (48), 73 (63).

$\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2$ (436.7) Ber. C 49.48 H 10.61 N 12.82 Gef. C 49.39 H 10.30 N 12.48

2,4-Dipyrrolidino-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (5d): Ausb. 58%, Sdp. 120 bis $122^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, Schmp. $35-36^{\circ}\text{C}$. – MS (*m/e*, %): 376 (8) M^+ , 306 (16), 237 (72), 118 (10), 73 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2$ (376.6) Ber. C 44.64 H 9.09 N 14.38 Gef. C 44.47 H 9.02 N 14.12

2,4-Dipiperidino-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (5e): Ausb. 75%, Sdp. 116 bis $119^{\circ}\text{C}/0.07$ Torr, Schmp. $39-41^{\circ}\text{C}$. – MS (*m/e*, %): 404 (36) M^+ , 320 (53), 237 (97), 118 (41), 73 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2$ (404.6) Ber. C 47.49 H 9.46 N 13.34 Gef. C 47.65 H 9.34 N 13.85

2,4-Bis(N-methylanilino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (5f): Bei dem Versuch, **5f** in analoger Weise zu erhalten, entsteht ein gelbes Öl, das NMR-spektroskopisch charakterisiert wird (Tab. 2). Das Dublett für die Trimethylsilylprotonen bei $\delta = 0.23$ mit $J_{\text{PNSICH}} = 1.2$ Hz belegt die offenkettige Struktur **6**. Man erhitzt **6** 1 h bei 100°C , wobei i. Vak. bei 0.2 Torr und 39°C über eine Mikrobrücke *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)anilin abdestilliert. Der nach dem Abkühlen erstarrte Rückstand wird aus 20 ml Acetonitril umkristallisiert, mit 2 ml Acetonitril gewaschen und bei 0.1 Torr getrocknet. Ausb. 17%, Schmp. $112-114^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2$ (448.6) Ber. C 53.52 H 7.63 N 12.48 Gef. C 52.96 H 7.39 N 12.38

Die [Bis(trimethylsilyl)amino]phosphane **8a–e** wurden nach der gleichen Arbeitsweise dargestellt wie **5a–e** und NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 2):

[*Bis(trimethylsilyl)amino*]chlor(dimethylamino)phosphan (**8a**): Farblose, nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeit, Ausb. 77%.

[*Bis(trimethylsilyl)amino*]chlor(*N*-methylanilino)phosphan (**8b**): Farblose, bei Raumtemp. unter Zersetzung schmelzende Kristalle, Ausb. 33%.

[*Bis(trimethylsilyl)amino*]chlormethoxyphosphan (**8c**): Farblose Flüssigkeit, Ausb. 49%, Sdp. $53-54^{\circ}\text{C}/0.15$ Torr.

[*Bis(trimethylsilyl)amino*]chlormethylphosphan (**8d**): Farblose Flüssigkeit, Ausb. 49%, Sdp. $53-54^{\circ}\text{C}/0.15$ Torr.

³³⁾ **5c** wurde unabhängig von uns auch auf anderem Wege dargestellt vgl. Lit. ¹⁹⁾.

[*Bis(trimethylsilyl)amino*]dichlorphosphan (**8e**): Farblose, nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeit, Ausb. 90–95%.

[*Bis(trimethylsilyl)amino*](*diethylamino*)methylphosphan (**8f**): Zu 5.5 g (75.3 mmol) Diethylamin in 50 ml Ether werden unter Rühren und Kühlen auf -70°C langsam 8.0 g (37.5 mmol) **8d** getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird abgefrittet, mehrmals mit Ether gewaschen und der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. verbleibende Rückstand destilliert. Farblose Flüssigkeit, Ausb. 95%, Sdp. $63-64^{\circ}\text{C}/0.15$ Torr.

2,4-Bis(*dimethylamino*)-2-methyl-1,3-bis(*trimethylsilyl*)-1,3,2,4-diazadiphosphetidinium-iodid (**9a**) *cis*: Zu 8.0 g (24.6 mmol) **5a** in 5 ml Methylenchlorid gibt man unter Rühren bei -70°C 2 ml (32.5 mmol) Methyljodid, läßt auf -20°C erwärmen, überschichtet mit 20 ml Ether und bewahrt über Nacht bei -30°C auf. Die ausgeschiedenen farblosen Kristalle werden abgefrittet, mit 5 ml Ether gewaschen und bei 0.1 Torr und Raumtemperatur getrocknet. Ausb. 11.4 g (quantitativ), Schmp. 96°C .

$[\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2]\text{I}$ (466.4) Ber. C 28.32 H 7.13 N 12.01 Gef. C 27.94 H 6.92 N 12.08

trans: 4.0 g **9a** (*cis*) werden 3 h auf 100°C erhitzt. Man verrührt nach Abkühlen mit 30 ml Benzol, frittet ab, trocknet kurz i. Vak. und fällt aus Methylenchlorid/Ether (1:3) um. Farblose Kristalle, Ausb. 80%, Schmp. $156-158^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

Gef. C 27.60 H 7.00 N 12.06

In gleicher Weise wurden erhalten:

2,4-Bis(*diethylamino*)-2-methyl-1,3-bis(*trimethylsilyl*)-1,3,2,4-diazadiphosphetidinium-iodid (**9b**): *cis*: Farblose Kristalle, Ausb. quantitativ, Schmp. 118°C .

$[\text{C}_{15}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2]\text{I}$ (522.6) Ber. C 34.47 H 7.91 N 10.72 Gef. C 33.92 H 7.82 N 10.92

2,4-Bis(*diisopropylamino*)-2-methyl-1,3-bis(*trimethylsilyl*)-1,3,2,4-diazadiphosphetidinium-iodid (**9c**): *cis*: Farblose Kristalle, Ausb. quantitativ, Schmp. 227°C (Zers.).

$[\text{C}_{19}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2]\text{I}$ (593.7) Ber. C 40.46 H 8.82 N 9.43 Gef. C 40.11 H 8.66 N 9.46

2-Methyl-2,4-dipyrrolidino-1,3-bis(*trimethylsilyl*)-1,3,2,4-diazadiphosphetidinium-iodid (**9d**): *cis*: Farblose Kristalle, Ausb. 90%, Schmp. 104°C .

$[\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2]\text{I}$ (518.9) Ber. C 34.70 H 7.10 N 10.80 Gef. C 34.44 H 7.08 N 10.75

2-Methyl-2,4-dipiperidino-1,3-bis(*trimethylsilyl*)-1,3,2,4-diazadiphosphetidinium-iodid (**9e**): *cis*: Farblose Kristalle, Ausb. 60%, Schmp. 126°C .

$[\text{C}_{17}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2]\text{I}$ (546.6) Ber. C 37.35 H 7.55 N 10.25 Gef. C 37.19 H 7.52 N 10.15

2-Methyl-2,4-bis(*N*-methylanilino)-1,3-bis(*trimethylsilyl*)-1,3,2,4-diazadiphosphetidinium-iodid (**9f**): *cis*: Farblose Kristalle, Ausb. 90%, Schmp. 126°C .

$[\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_2]\text{I}$ (590.6) Ber. C 42.70 H 6.31 N 9.48 Gef. C 42.65 H 6.14 N 9.29

2,4-Bis(*dimethylamino*)-1,3-bis(*trimethylsilyl*)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2,4-disulfid (**10a**): 1.5 g (4.62 mmol) **5a** werden in 3 ml Methylenchlorid mit 0.32 g (10 mmol) Schwefel versetzt. Die exotherme Reaktion ist nach wenigen min beendet. Der überschüssige Schwefel wird abgefrittet und das Filtrat mit Ether überschichtet. Bei -18°C erhält man bis zu 0.5 cm lange, farblose Kristalle. Ausb. 0.54 g (30%), Schmp. 174°C . Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man **10a** etwas verunreinigt in nahezu quantitativer Ausbeute.

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}_2$ (388.6) Ber. C 30.90 H 7.78 N 14.41 Gef. C 31.21 H 7.73 N 14.30

2,4-Bis(*diethylamino*)-1,3-bis(*trimethylsilyl*)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2,4-disulfid (**10b**): 0.92 g (2.4 mmol) **5b** in 3 ml Benzol werden unter Rühren mit 0.18 g (4.8 mmol) Schwefel versetzt. Nach

15 min ist die exotherme Reaktion beendet. Benzol wird bei 0.1 Torr abgezogen und der Rückstand in 5 ml Pentan gelöst. Über Nacht bilden sich bei -20°C farblose Kristalle, die abgefrittet, mit 4 ml kaltem Pentan gewaschen und bei 0.1 Torr getrocknet werden. Ausb. 0.65 g (61%), Schmp. 142°C .

$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}_2$ (447.5) Ber. C 37.57 H 8.55 N 12.52 Gef. C 37.19 H 8.26 N 12.13

2,4-Bis(diisopropylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2,4-disulfid (**10c**): Zu 0.9 g (2 mmol) **5c** in 3 ml Benzol gibt man unter Rühren 0.14 g (4 mmol) Schwefel. Man erwärmt leicht, bis sich der gesamte Schwefel gelöst hat, und entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird aus 1 ml Acetonitril umkristallisiert und bei 0.1 Torr getrocknet. Ausb. 0.58 g (58%), Schmp. 165°C .

$\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}_2$ (500.7) Ber. C 43.15 H 9.25 N 11.18 Gef. C 42.93 H 8.81 N 10.86

2,4-Dipyrrolidino-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2,4-disulfid (**10d**): Zu 0.8 g (2.12 mmol) **5d** in 3 ml Benzol gibt man unter Rühren 0.14 g (4.4 mmol) Schwefel. Nach Abfritten des überschüssigen Schwefels wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit 10 ml Ether verrührt. Die gebildeten Kristalle werden abgefrittet, mit insgesamt 10 ml Pentan und 3 ml Acetonitril gewaschen und bei 0.1 Torr getrocknet. Ausb. 0.61 g (65%), Schmp. $174-175^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}_2$ (440.7) Ber. C 38.15 H 7.77 N 12.71 Gef. C 38.37 H 7.63 N 12.69

2,4-Dipiperidino-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2,4-disulfid (**10e**): Zu 0.7 g (1.7 mmol) **5e** in 3 ml Benzol gibt man unter Rühren 0.12 g (4.7 mmol) Schwefel. Nach 20 min Rühren wird Benzol abgezogen, der Rückstand mit 3 ml Pentan verrührt, abgefrittet, mit 2 ml Pentan gewaschen und bei 0.1 Torr getrocknet. Ausb. 0.36 g (45%), Schmp. $141-142^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}_2$ (468.8) Ber. C 40.99 H 8.17 N 11.95 Gef. C 40.48 H 8.16 N 11.97

2,4-Bis(N-methylanilino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2,4-disulfid (**10f**): Zu 0.9 g (2 mmol) **5f** in 3 ml Benzol gibt man unter Rühren 0.14 g (4.2 mmol) Schwefel. Nach 15 min Rühren wird der überschüssige Schwefel abgefrittet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird mit 5 ml Ether verrührt und mit 20 ml Pentan überschichtet. Über Nacht bilden sich farblose Kristalle, die abgefrittet, mit 4 ml Pentan gewaschen und bei 0.1 Torr getrocknet werden. Ausb. 0.46 g (45%), Schmp. $122-124^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}_2$ (512.8) Ber. C 45.34 H 6.68 N 10.32 Gef. C 44.92 H 6.51 N 9.91

2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2-sulfid (**12**): 1.85 g (5.7 mmol) **5a** in 10 ml Methylenchlorid werden bei -70°C mit 0.182 g (5.68 mmol) Schwefel 15 min gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. rührt man weitere 30 min, entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. und erhält farblose Kristalle, die man durch Behandeln mit Pentan vom darin schwerlöslichen Disulfid **10a** befreit. **12** ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und wird durch Entfernen des Lösungsmittels aus dem Eluat analysenrein gewonnen. Ausb. 1.8 g (89%), Schmp. $60-62^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{P}_2\text{SSi}_2$ (356.6) Ber. C 33.68 H 8.48 N 15.71 Gef. C 32.87 H 8.61 N 15.39

2,4-Bis(dimethylamino)-2-methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-4-thioxo-1,3,2,4 λ^5 -diazadiphosphetidinium-iodid (**11**): Zu 1.5 g (4.62 mmol) **12** in 10 ml Methylenchlorid gibt man bei -70°C 1 ml Methyljodid und rührt 1 h. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird weitere 30 min gerührt und dann Lösungsmittel und überschüssiges Methyljodid bei 0.1 Torr entfernt. Man löst in wenig Methylenchlorid und überschichtet mit Ether. Nach 24 h bei -30°C erhält man **11** (2.3 g, quantitativ) als farblose Kristalle. Schmp. 80°C (Zers.).

$[\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{P}_2\text{SSi}_2\text{I}]$ (498.4) Ber. C 26.50 H 6.67 N 11.24 Gef. C 25.44 H 5.89 N 10.14

2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2-oxid (**14**): Eine Lösung von **5a** in Pentan wird unter einer Atmosphäre trockenen Sauerstoffs einen Monat lang auf-

bewahrt, wobei man gelegentlich umrührt. Die nach dieser Zeit in einer Ausb. von 10% abgeschiedenen Kristalle sind nach Waschen mit Pentan und Trocknen bei 0.1 Torr analysenrein. Schmp. 162°C.

$C_{10}H_{30}N_4OP_2Si_2$ (340.5) Ber. C 35.26 H 8.87 N 16.44 Gef. C 35.32 H 8.41 N 15.98

2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2-oxid-4-sulfid (15): Im NMR-Rohr werden 0.1 mmol **14** in $CDCl_3$ mit einem geringen Überschuß Schwefel kurz erwärmt. Die quantitative Bildung von **15** wird NMR-spektroskopisch nachgewiesen (Tab. 6).

2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2,4-dioxid (17): 2.0 g **5a** werden in einer Atmosphäre trockenen Sauerstoffs ohne Lösungsmittel einige h auf 70°C erwärmt. Sobald eine beginnende Zersetzung durch Gelbfärbung der Flüssigkeit angezeigt wird, überschichtet man mit Pentan. Die gebildeten Kristalle, die aus einer Mischung von **17** und **14** bestehen, werden abgefrittet. Durch mehrmaliges Eluieren mit Pentan kann **17** in der Kristallphase zwar angereichert, nicht aber analysenrein gewonnen werden. Seine Charakterisierung erfolgte NMR-spektroskopisch (Tab. 6).

2,4-Bis(dimethylamino)-2-ethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidinium-bromid (13): Darstellung analog **9a**, Ausb. quantitativ, Schmp. 140°C.

$[C_{12}H_{35}N_4P_2Si_2]Br$ (433.5) Ber. C 33.24 H 8.14 N 12.92 Gef. C 32.87 H 8.04 N 12.99

2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2-trimethylsilylimid (19): 1.0 g (3.08 mmol) **5a** werden mit 0.5 g (4.33 mmol) Trimethylsilylazid 2 Tage auf 50°C erwärmt. Die Gasentwicklung ist nun beendet, im 1H -NMR-Spektrum erkennt man, daß **5a** vollständig abreagiert hat. Die beobachteten Linien lassen sich **19** und einer zweiten Substanz mit zwei verschiedenen Phosphoratomen, vermutlich **16**, zuordnen. Letzteres wird durch die Tatsache bekräftigt, daß bei weiterem Erhitzen auf 80°C bei 0.1 Torr erneut eine Gasentwicklung beobachtet wird, die nach mehreren h beendet ist. Die anschließende Destillation bei 100°C/0.1 Torr ergibt **19** in einer Ausb. von 1.2 g (95%).

$C_{13}H_{39}N_5P_2Si_3$ (411.7) Ber. C 37.91 H 9.54 N 17.01 Gef. C 37.49 H 9.22 N 16.86

2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2-trimethylsilylimid-4-sulfid (18): Im NMR-Rohr werden 0.1 mmol **19** mit einem geringen Überschuß Schwefel in $CDCl_3$ versetzt und kurz erwärmt. Die NMR-Spektren zeigen eine quantitative Reaktion zu **18** an (Tab. 6).

2,4-Bis(dimethylamino)-2-methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylsilylimino)-1,3,2,4 λ^5 -diazadiphosphetidinium-iodid (20): Im NMR-Rohr werden 0.1 mmol **19** in $CDCl_3$ unter Kühlung mit einem geringen Überschuß an Methyljodid versetzt. Die NMR-Spektren (Tab. 6) zeigen eine quantitative Reaktion zu **20** an.

[199/77]