

Diazadiphosphetidine durch Cycloaddition von Phosphazenen¹⁾

Mechthild Halstenberg^{1a)} und Rolf Appel*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 31. August 1977

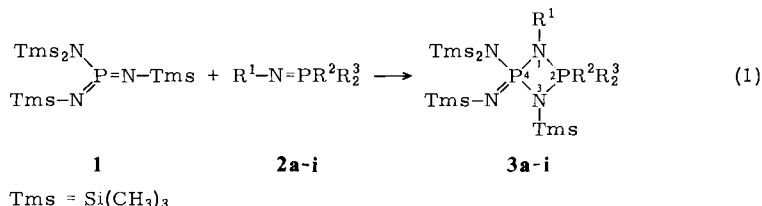
Die Iminophosphorane **2a–i** und **6a–c** bilden mit Aminodiiminophosphoran **1** stabile Addukte, für die aufgrund der spektroskopischen Befunde und der thermolytischen Spaltung die cyclischen Strukturen **3a–i** bzw. **7a,b** und **8b,c** vorgeschlagen werden.

Diazadiphosphetidines by Cycloaddition of Phosphazenes¹⁾

The iminophosphoranes **2a–i** and **6a–c** react with aminodiiminophosphorane **1** to give stable adducts to which we ascribe the cyclic structures **3a–i** or **7a,b** and **8b,c**, resp., on the basis of spectroscopic data and thermal cleavage.

Synthese der P₂N₂-Heterocyclen

Kürzlich berichteten wir über die spontane Addition von koordinativ ungesättigtem Aminodiiminophosphoran **1**²⁾ an die *N*-methylierten Phosphinimine **2a**³⁾ und **2i**⁴⁾. Diese Cyclisierung läßt sich nach Gl. (1) auf eine Vielzahl von unterschiedlich substituierten Iminophosphoranen übertragen.



2,3	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R ¹	CH ₃	C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	iC ₃ H ₇	Tms	Tms	Tms	Tms	CH ₃
R ²	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂
R ³	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂

¹⁾ 82. Mittell. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 81. Mittell.: *I. Ruppert* und *R. Appel*, Chem. Ber. **111**, 751 (1978).

^{1a)} Auszug aus der Dissertation von *M. Halstenberg*, Univ. Bonn 1977.

²⁾ *E. Niecke* und *W. Flick*, Angew. Chem. **86**, 128 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 134 (1974). *O. J. Scherer* und *N. Kuhn*, Chem. Ber. **107**, 2123 (1974).

³⁾ *R. Appel* und *M. Halstenberg*, Angew. Chem. **87**, 810 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 768 (1975).

⁴⁾ *R. Appel* und *M. Halstenberg*, Angew. Chem. **89**, 268 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 263 (1977).

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hierbei sowohl von den Iminosubstituenten R^1 als auch von den Resten am Phosphor R^2 , R^3 in **2** abhängig. Der Einfluß des Restes R^1 wird beim Vergleich der *P,P,P*-Triphenylphosphinimine **2a–d** und **2h** deutlich.

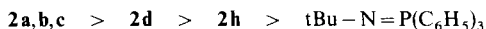
Nach Aussage von ^{31}P -NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgungen reagieren die *n*-Alkylderivate **2a–c** bei Raumtemperatur in Dichlormethan etwa gleich schnell, in einigen Stunden, zu den entsprechenden Vierring-Heterocyclen.

Geht man von linearen zu verzweigten Alkylsubstituenten, wie dem *N*-Isopropylimid **2d**, über, so ist eine starke Abnahme der Additionsneigung zu beobachten. Nach 24stündigem Erhitzen auf 70°C kann zwar neben **1** und **2d** in geringer Menge das erwartete Diazadiphosphetidid **3d** spektroskopisch nachgewiesen werden, eine Isolierung ist jedoch auf diesem Wege nicht möglich, da **3d** bei weiterem Erhitzen zerfällt (s. Abschnitt Thermolyse). Die geringe Bildungstendenz und Instabilität des Ringes **3d** läßt sich zwanglos mit sterischen Effekten erklären. Dementsprechend läßt sich auch (*tert*-Butylimino)triphenylphosphoran mit **1** nicht mehr im gewünschten Sinn umsetzen.

Das trimethylsilyl-substituierte Phosphinimin **2h** bildet zwar mit **1** bei dreitägigem Erhitzen auf 70°C zum Teil den erwarteten Vierring, eine Isolierung ist hier aber wegen der unter diesen Bedingungen gebildeten Nebenprodukte ebenfalls nicht möglich.

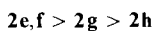
Dieselbe Abstufung der Reaktivität dokumentiert sich in dem Befund, daß **2i** mit **1** spontan reagiert, während das entsprechende Tris(dimethylamino)(trimethylsilylimino)phosphoran auch bei mehrtägigem Erhitzen keine Reaktion mehr eingeht.

Für die Iminophosphorane läßt sich somit in Abhängigkeit von R^1 rein qualitativ folgende Reihe fallender Additionstendenz aufstellen:



Der Einfluß der Phosphorsubstituenten R^2 und R^3 zeigt sich beim Vergleich der *N*-Trimethylsilylderivate **2e–h**, von denen das Triphenylderivat **2h** erst bei längerem Erhitzen teilweise reagiert, die Methylphenylverbindung **2g** spontan unter schwacher Erwärmung und der Dimethylphenyl- **2f** bzw. Trimethyl-Vertreter **2e** sogar unter starker Wärmeentwicklung.

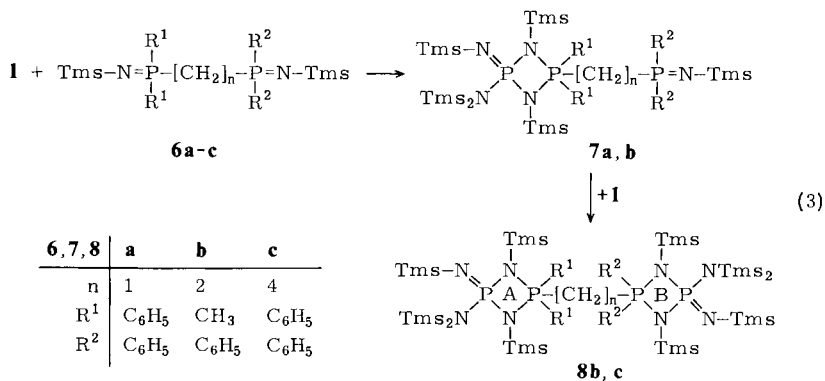
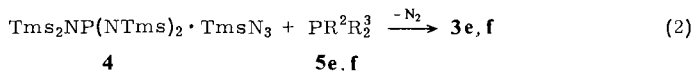
Hier findet man demnach die Abstufung



Die Synthese der *N,N'*-disilylierten Diazadiphosphetidine **3e** und **f** läßt sich grundsätzlich noch vereinfachen. Nach Gl. (2) kann das Silylazidaddukt **4** direkt mit dem betreffenden Triorganylphosphin **5e, f** umgesetzt werden. Hierbei entfallen die Thermolyse von **4** zu **1** sowie die Imidierung der Phosphine zu **2e** und **f**. Empfehlenswert ist dieser Weg jedoch nur für **3e**, da die höhere Reaktionstemperatur bei der Darstellung von **3f** zur vermehrten Bildung von Nebenprodukten führt. **5g** und **5h** können nicht mehr im Sinne von Gl. (2) umgesetzt werden.

Das Cyclisierungsprinzip ist erwartungsgemäß auch auf Bis(iminophosphorane) **6** übertragbar (Gl. (3)).

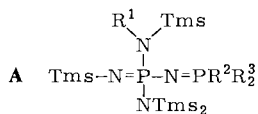
Im Falle von **6a** ($n = 1$) erfolgt die Addition von **1** nur an einer PN-Doppelbindung. Eine weitere Umsetzung mit der verbleibenden Phosphinimin-Funktion in **7a** ist aus sterischen Gründen selbst bei erhöhter Temperatur nicht möglich.



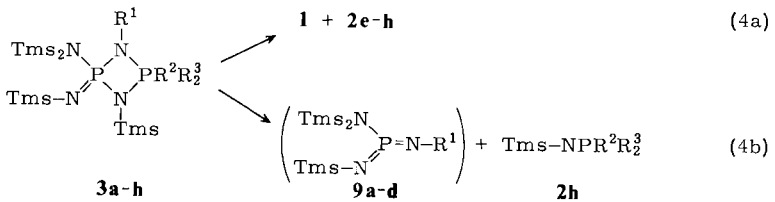
Bei **6b** läßt sich die gefundene unterschiedliche Reaktivität der Phosphazenenverbindungen zur stufenweise Addition nutzen. Zunächst erfolgt eine regioselective Addition an den dimethylsubstituierten Phosphor zu **7b**. Mit einem zweiten Moläquivalent kann daraus der Bicyclus **8b** hergestellt werden. **6c** schließlich hat zwei sterisch nicht gehinderte (n = 4) P=N-Funktionen gleicher Reaktivität, so daß hier nur das disubstituierte Produkt **8c** isoliert werden kann.

Spektroskopische Untersuchungen zur Konstitutionsfestlegung

Zusammensetzung und Molekülgröße der dargestellten Cycloaddukte sind durch Elementaranalysen und Molmassen-Bestimmungen gesichert. Neben dem für **3** vorgeschlagenen Vierring ist jedoch noch eine lineare, durch Silylgruppenwanderung entstandene Alternativstruktur **A** denkbar, für welche die für pentakoordinierten Phosphor wenig charakteristische ³¹P-NMR-Verschiebung sprechen würde. NMR- und IR-spektroskopisch konnte zunächst keine der beiden Möglichkeiten mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Im Einzelfall ließ sich jedoch kürzlich durch ¹⁵N-Markierung der vorgeschlagene Vierring **3i** trotz der überraschenden Tieffeldverschiebung spektroskopisch beweisen⁵⁾. Die massenspektroskopische Untersuchung der Heterocyclen ließ meist kein Molekül-Ion erkennen. Aufgrund einer den Verdampfungsprozeß begleitenden Thermolyse wurden bevorzugt Spaltprodukte registriert, die im Falle der N,N'-disilylierten Ringe identisch mit den Ausgangsverbindungen sind. Die N-alkyl-N'-silylsubstituierten Addukte hingegen zerfallen nicht in Umkehrung ihrer Bildungsreaktion (Gl. (4a)), sondern nach Gl. (4b).



⁵⁾ R. Appel, M. Halstenberg und F. Knoll, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1030 (1977).

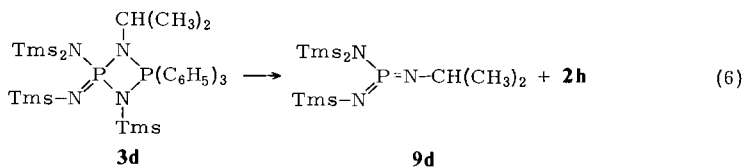
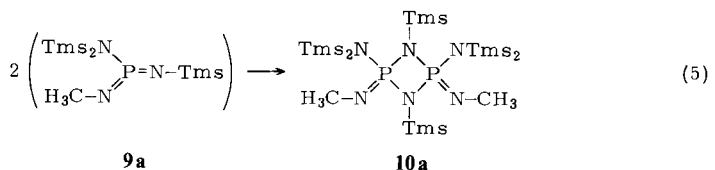


Dieser Spaltungsprozeß ist für die cyclischen Verbindungen sicher eher zu erwarten als für die alternativ diskutierte Phosphazophosphinimine **A** und stellt damit einen zusätzlichen Konstitutionshinweis dar. Wir versuchten deshalb, die im Massenspektrum beobachtete Thermolyse präparativ nachzuvollziehen.

Thermolyse

Da die destillative Abtrennung des alkylierten Aminodiiminophosphorans **9a** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$) von **2h** den größten Erfolg versprach, wurde zunächst **3a** im Vakuum erhitzt. Das Destillat bestand jedoch hauptsächlich aus **2h**. Aus dem Rückstand ließ sich eine Substanz isolieren, die zwar die für **9a** erwartete Zusammensetzung, aber das Doppelte der berechneten Molmasse aufweist (**10a**). **9a** ist also monomer noch instabiler als das vollständig silylierte Aminodiiminophosphoran **1**, das sich erst bei erhöhter Temperatur in das thermodynamisch stabilere Dimere umwandelt⁶⁾.

Die NMR-Spektren sprechen dafür, daß bei der Dimerisierung von **9a** zu **10a** nur eine der beiden denkbaren *cis-trans*-Formen gebildet wird. Spektroskopisch konnte jedoch nicht gesichert werden, welches Isomere vorliegt.



Die thermolytische Spaltung macht auch verständlich, daß der *N*-isopropylsubstituierte Ring **3d** nicht isoliert werden kann. In einer Lösung aus **1** und *N*-Isopropylphosphinimin **2d** läßt sich nach eintägigem Erhitzen auf 70°C das erwartete Diazadiphosphetidin **3d** ³¹P-NMR-spektroskopisch in geringer Menge nachweisen. Bei weiterem Erwärmen nimmt jedoch die Intensität der Signale nicht zu, sondern es werden zwei weitere bei +46.5 und 0 ppm registriert. Das Signal bei 0 ppm läßt sich durch Zugabe einer authentischen Probe dem silylierten Phosphinimin **2h** zuordnen. Nach Gl.(6)

⁶⁾ R. Appel und M. Halstenberg, J. Organomet. Chem. **121**, C4 (1976).

sollte bei Abspaltung von **2h** aus **3d** das isopropylsubstituierte Aminodiiminophosphoran **9d** entstehen, für das in Analogie zu anderen Monomeren^{2, 7)} eine starke Tiefelfverschiebung zu erwarten ist.

In diesem speziellen Fall läuft also die Spaltung schon unter milderer Reaktionsbedingungen ab. Das monomere **9d** ist aufgrund der sterisch stabilisierenden Isopropylgruppe erwartungsgemäß beständiger als das entsprechende Methylderivat.

Experimenteller Teil

Analysen und Spektren: Elementaranalysen: Mikroanalytische Laboratorien I. Beetz, Kronach/Oberfr., und F. Pascher, Bonn. — Schmelzpunkte: Gerät der Fa. Büchi, abgeschmolzene Kapillaren. — ¹H-NMR-Spektren: TMS intern, Varian A 56/60 bei Feldsweep und externem Protonen-Lock. — ³¹P-NMR-Spektren: 85proz. Phosphorsäure extern, Spektrometer C 60/HL (Fa. Jeol) unter Protonen-Entkopplung bei Feldsweep und externem Protonen-Hetero-Lock aufgenommen. — ¹³C-NMR-Spektren: TMS intern, Bruker-PFT-Spektrometer (Typ WH 90) bei internem Deuterium-Hetero-Lock unter Protonen-Entkopplung. — Massenspektren: Spektrometer Typ 9000 S (Fa. LKB Produkter). Temp. der Probe, Elektronenenergie und Temp. der Ionenquelle sind jeweils in dieser Reihenfolge vermerkt.

Ausgangsmaterialien: **1** und **4**²⁾, **2a–d**⁸⁾, **2e**⁹⁾, **2f**¹⁰⁾, **2g**¹¹⁾, **2h**¹²⁾ und **6a**¹³⁾, **6b**¹⁴⁾, **6c**¹⁾ wurden nach Literaturangaben erhalten.

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Inertgas-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Verfahren getrocknet.

Darstellung der Diazadiphosphetidine 3a–c, e–g: Eine Lösung von 3.66 g (10 mmol) **1** in 10 ml Dichlormethan wird langsam mit 10 mmol **2a–c, e–g** versetzt. Nach Rühren über Nacht gibt man 10–20 ml Acetonitril zu, filtriert das ausgefallene **3a–c, e–g** ab und reinigt durch Umfällen aus Dichlormethan/Acetonitril oder durch Umkristallisieren aus Acetonitril. Analysen und NMR-Daten siehe Tab. 1–3.

4-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1-methyl-2,2,2-triphenyl-3-(trimethylsilyl)-4-(trimethylsilylimino)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (3a): MS (130°C, 70 eV, 190°C): *m/e* = 656 (2%, M⁺), 614 (18%, **10a**), 599 (28%, **10a** – CH₃), 512 (12%), 498 (17%), 349 (2%, (C₆H₅)₃PNSi(CH₃)₃), 334 (100%, (C₆H₅)₃PNSi(CH₃)₂), 197 (7%), 183 (6%, (C₆H₄)₂P), 159.5 (7%, (C₆H₅)₃PNSiCH₃⁺), 135 (14%), 73 (14%, Si(CH₃)₃).

4-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1-ethyl-2,2,2-triphenyl-3-(trimethylsilyl)-4-(trimethylsilylimino)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin(3b): MS(80°C, 70 eV, 270°C): *m/e* = 349(3%, (C₆H₅)₃PNSi(CH₃)₃), 334 (100%, (C₆H₅)₃PNSi(CH₃)₂), 197 (14%), 183 (9%, (C₆H₄)₂P), 159.5 (7%, (C₆H₅)₃PNSiCH₃⁺), 135 (18%), 105 (10%), 73 (13%, Si(CH₃)₃).

4-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,2,2-triphenyl-1-propyl-3-(trimethylsilyl)-4-(trimethylsilylimino)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (3c): MS (80°C, 70 eV, 270°C): *m/e* = 684 (2%, M⁺), 669 (2%, M – CH₃), 654(4%, M – 2 CH₃), 349(3%, (C₆H₅)₃PNSi(CH₃)₃), 334(100%, (C₆H₅)₃PNSi(CH₃)₂),

⁷⁾ E. Niecke und O. J. Scherer, Nachr. Chem. Techn. **23**, 395 (1975).

⁸⁾ R. Appel und M. Halstenberg, Chem. Ber. **109**, 814 (1976).

⁹⁾ H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber. **100**, 1000 (1967).

¹⁰⁾ R. Appel, I. Ruppert und F. Knoll, Chem. Ber. **105**, 2492 (1972).

¹¹⁾ R. Appel und I. Ruppert, Chem. Ber. **108**, 589 (1975).

¹²⁾ L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Chem. Ber. **96**, 2750 (1963).

¹³⁾ R. Appel und I. Ruppert, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 131 (1974).

¹⁴⁾ R. Appel und I. Ruppert, in Vorbereitung.

320 (5%, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}[(\text{CH}_3)_2\text{SiN}]\text{PN}-n\text{C}_3\text{H}_7$), 197 (17%), 183 (10%, $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}$), 159.5 (10%, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNSiCH}_3^+$), 135 (20%), 105 (10%), 73 (10%, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

4-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,2,2-trimethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylsilylimino)-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidin (**3e**): MS (70°C, 10 eV, 190°C): $m/e = 528$ (4%, M^+), 513 (4%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 365 (44%, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NP}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_2$), 350 (100%, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}[(\text{CH}_3)_3\text{SiN}]\text{PNSi}(\text{CH}_3)_2$), 336 (13%), 275 (10%), 203 (13%), 163 (10%, $(\text{CH}_3)_3\text{PNSi}(\text{CH}_3)_3$), 148 (53%, $(\text{CH}_3)_3\text{PNSi}(\text{CH}_3)_2$), 130 (26%), 100 (10%), 73 (53%, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 45 (20%).

4-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,2-dimethyl-2-phenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylsilylimino)-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidin (**3f**): MS: Es konnten nur die Spektren der Ausgangsverbindungen erhalten werden.

4-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2-methyl-2,2-diphenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylsilylimino)-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidin (**3g**): MS: Nur die Fragmentierungsmuster der Ausgangsverbindungen wurden registriert.

Umsetzung von **1** mit **2d**: 3.66 g (10 mmol) **1** und 3.19 g (10 mmol) **2d** werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei 70°C Heizbad-Temp. unter Rückfluß erhitzt. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung ergibt nach 24 h: $\delta = 53.3$ (s, 70%, **1**), $\delta = 2.6$ (s, 100%, **2d**), $\delta = 0$ (s, 30%, **2h**), $\delta = -1.9$ (d, 30%, $J = 27$ Hz), $\delta = -17.3$ (d, 30%, $J = 27$ Hz); nach 40 h: $\delta = 53.3$ (s, 60%, **1**), $\delta = 46.5$ (s, 20%, **9d**), $\delta = 2.6$ (s, 100%, **2d**), $\delta = 0$ (s, 35%, **2h**), $\delta = -1.9$ (d, 25%), $\delta = -17.3$ (d, 25%).

Umsetzung von **1** mit **2h**: 3.66 g (10 mmol) **1** und 3.49 g (10 mmol) **2h** werden in 5 ml CH_2Cl_2 3 d auf 70°C erhitzt. — ^{31}P -NMR: $\delta = 53.3$ (s, 90%, **1**), $\delta = 0.8$ (d, 35%, $J = 16$ Hz), $\delta = 0$ (s, 100%, **2h**) $\delta = -9.0$ (d, 35%, $J = 16$ Hz), $\delta = -26.6$ (s, 20%, dimeres **1**⁶) und weitere intensitätschwache Signale.

Umsetzung von **4** mit **5e**: Zu 9.62 g (20 mmol) **4**, gelöst in 10 ml Benzol, werden 1.52 g (20 mmol) **5e** getropft. Nach 7 d engt man i. Vak. vollständig ein und kristallisiert den Rückstand aus Acetonitril um. Ausb. 3.18 g (30%) **3e**.

Umsetzung von **4** mit **5f**: Eine Lösung von 9.62 g (20 mmol) **4** und 2.76 g (20 mmol) **5f** in 10 ml CH_2Cl_2 wird 7 d unter Rückfluß erwärmt. Man engt i. Vak. vollständig ein und kristallisiert den Rückstand aus Acetonitril um. Ausb. 2.25 g (19%) **3f**.

Darstellung von **7a, b**: 3.66 g (10 mmol) **1**, gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , werden langsam mit 10 mmol **6a, b** versetzt. Nach 7 d (30 min) fällt man **7a** (**7b**) durch Zugabe von 30 (50) ml Acetonitril aus, filtriert und kristallisiert aus Acetonitril/ CH_2Cl_2 um.

4-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2-[diphenyl(trimethylsilylimino)phosphoranylmethyl]-2,2-diphenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylsilylimino)-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidin (**7a**) und 4-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2-{2-[diphenyl(trimethylsilylimino)phosphoranyl]ethyl}-2,2-dimethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylsilylimino)-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidin (**7b**): Analytische und spektroskop. Daten s. Tab. 1–3.

1-{4-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,2-dimethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylsilylimino)-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidin-2-yl]-2-[4-[bis(trimethylsilyl)amino]-2,2-diphenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylsilylimino)-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidin-2-yl]ethan (**8b**): 2.44 g (3 mmol) **7b** werden in 10 ml CH_2Cl_2 mit 4.39 g (12 mmol) überschüssigem **1** 2 d unter Rückfluß erhitzt. Bei Zugabe von wenig Acetonitril kristallisiert **8b** aus. Man kristallisiert noch zweimal aus CH_2Cl_2 /Acetonitril um. Analyt. und spektroskop. Daten s. Tab. 1–3.

Darstellung von **8c**: 3.66 g (10 mmol) **1** und 3.00 g (5 mmol) **6c** werden in 10 ml CH_2Cl_2 unter Rühren gelöst. Nach 30 Min. gibt man 30 ml CH_3CN zu, filtriert das ausgefallene **8c** ab und kristallisiert aus CH_3CN um.

Tab. 1. Präparative, analytische und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der mono (**3a**–**i**, **7a**, **b**, **10a**)- und bicyclischen (**8b**, **c**) Diazadiphosphetidine

Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse, Ber., Gef.)	C	H	N	P	Si	$\delta(\text{P-4})^{\text{a)}$	$^3\text{1P}\{^1\text{H}\}$ -NMR $\delta(\text{P-2})^{\text{a)}$	$^2\text{J}(\text{PNP})$ [Hz]
3a	58	$\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_4$ (657.1, 643 ^{b)})	Ber. 56.67 Gef. 56.82	8.28 8.18	8.53 8.42	9.43 9.53	17.10 17.12	-3.3 (d)	+0.6 (d)	15
3b	47	$\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_4$ (671.1, 663 ^{b)})	Ber. 57.27 Gef. 57.04	8.41 8.47	8.35 8.32	9.23 9.21		-4.9 (d)	+0.6 (d)	18
3c	35	$\text{C}_{33}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_4$ (685.1, 676 ^{b)})	Ber. 57.85 Gef. 57.74	8.53 8.43	8.18 8.25	9.04 9.42		-4.9 (d)	+0.4 (d)	18
3d								-17.3 (d)	-1.9 (d)	27
3e	69	$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_5$ (529.0, 520 ^{c)})	Ber. 40.87 Gef. 40.84	10.29 10.46	10.59 10.67	11.71 12.26	26.54 26.72	-9.0 (d)	0.0 (d)	14
3f	68	$\text{C}_{23}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_5$ (591.1, 578 ^{b)})	Ber. 46.74 Gef. 46.84	9.55 9.77	9.48 9.63	10.48 10.79		-7.9 (d)	0.0 (d)	16
3g	79	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_5$ (653.2, 641 ^{b)})	Ber. 51.49 Gef. 51.87	8.95 9.15	8.58 8.53	9.48 9.76		-7.9 (d)	-1.3 (d)	16
3h								-9.0 (d)	+0.8 (d)	16
3i	81	$\text{C}_{19}\text{H}_{57}\text{N}_7\text{P}_2\text{Si}_4$ (558.0, 521 ^{b)})	Ber. 40.90 Gef. 40.57	10.30 10.30	17.57 18.12	11.10 11.27		-5.4 (d)	+38.3 (d)	8
7a	68	$\text{C}_{43}\text{H}_{76}\text{N}_5\text{P}_5\text{Si}_6$ (924.6, 896 ^{b)})	Ber. 55.86 Gef. 55.72	8.29 8.29	7.57 7.56	10.05 10.12		-9.8 (d)	-3.4 (dd)	12
7b	76	$\text{C}_{34}\text{H}_{74}\text{N}_5\text{P}_5\text{Si}_6$ (814.4, 809 ^{c)})	Ber. 50.14 Gef. 49.80	9.16 9.36	8.60 8.61	11.41 11.44		[-5.3 (d, $^2\text{J}(\text{PCP}) = 18$ Hz, $-\text{PR}_2^2\text{NTms}$)]	+7.1 (dd)	12
8b	62	$\text{C}_{46}\text{H}_{110}\text{N}_8\text{P}_4\text{Si}_{10}$ (1180.2, 1093 ^{c)})	Ber. 46.82 Gef. 46.34	9.39 9.29	9.49 9.62	10.50 10.47		[0.0 (d, $^3\text{J}(\text{PCCP}) = 50$ Hz, $-\text{PR}_2^2\text{NTms}$)]	+7.1 (dd)	12
8c	74	$\text{C}_{38}\text{H}_{118}\text{N}_8\text{P}_4\text{Si}_{10}$ (1332.4, 1281 ^{b)})	Ber. 52.28 Gef. 52.41	8.93 8.72	8.41 8.04			-11.1 ^{d)} (d)	-0.2 ^{d)} (dd ^{e)}	15
10a	48	$\text{C}_{20}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{P}_2\text{Si}_6$ (615.1, 610 ^{c)})	Ber. 39.05 Gef. 39.32	9.83 9.64	13.66 14.03	10.07 10.63		-10.2 ^{f)} (d)	+5.3 ^{f)} (dd ^{e)}	12
								-9.1 (d)	+3.4 (d)	13
									-23.5 (s)	

a) Zuordnung anhand von ^{31}P -NMR-Messungen ohne Protonen-Entkopplung.

b) Kryoskop. in Benzol.

c) Vaporimetr. in Benzol.

d) Ring B.

e) $^3\text{J}(\text{PCCP}) = 56$ Hz.

f) Ring A.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der dargestellten Diazadiphosphetidine

	$\delta(\text{SiCH}_3)$	$\delta(\text{Alkyl})$	Aromaten-H
3a^{a)}	0.07 (s, 9 H) 0.12 (s, 27 H)	2.44 (d, $^3J(\text{PNCH}) = 15 \text{ Hz}$, NCH_3)	7.35 – 8.18 (m)
3b^{a)}	0.10 (s, 27 H) 0.15 (s, 9 H)	1.17 (t, $^3J(\text{HCCH}) = 7 \text{ Hz}$, CH_2CH_3) 3.18 (dq, $^3J(\text{PNCH}) = 18 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HCCH}) = 7 \text{ Hz}$, CH_2CH_3)	7.40 – 8.00 (m)
3c^{a)}	0.13 (s)	0.75 (t, $^3J(\text{HCCH}) = 7 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 1.65 (tq, $^3J(\text{HCCH}) = 7 \text{ bzw. } 9 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 2.93 (dt, $^3J(\text{HCCH}) = 9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{PNCH}) = 18 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$)	7.40 – 8.00 (m)
3e^{b)}	0.27 (s)	1.62 (dd, $^2J(\text{PCH}) = 13 \text{ Hz}$, $^4J(\text{PNPCH}) = 0.3 \text{ Hz}$, PCH_3)	
3f^{b)}	0.25 (s)	1.95 (d, $^2J(\text{PCH}) = 13 \text{ Hz}$, PCH_3)	7.47 – 8.05 (m)
3g^{b)}	0.23 (s)	2.47 (d, $^2J(\text{PCH}) = 13 \text{ Hz}$, PCH_3)	7.40 – 8.00 (m)
3i^{c)}	0.40 (s)	2.30 (d, $^3J(\text{PNCH}) = 10 \text{ Hz}$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 2.70 (dd, $^3J(\text{PNCH}) = 9 \text{ bzw. } 11 \text{ Hz}$, NCH_3)	
7a^{c)}	0.18 (s)	4.03 (dd, $^2J(\text{PCH}) = 12 \text{ bzw. } 17 \text{ Hz}$, CH_2)	7.17 – 7.83 (m)
7b^{a)}	0.00 (s, 9 H) 0.20 (s, 45 H)	1.60 (d, $^2J(\text{PCH}) = 12 \text{ Hz}$, PCH_3) 1.80 – 2.10 (m, $[\text{CH}_2]_2$)	7.30 – 7.80 (m)
8b^{a)}	0.15 (s, 45 H) 0.22 (s, 45 H)	1.60 (d, $^2J(\text{PCH}) = 12 \text{ Hz}$, PCH_3) 2.40 – 3.40 (m, $[\text{CH}_2]_2$)	7.45 – 8.15 (m)
8c^{a)}	0.16 (s, 36 H) 0.20 (s, 54 H)	0.93 – 3.07 (mehrere m, $[\text{CH}_2]_4$)	7.40 – 7.80 (m)
10a^{a)}	0.03 (s, 18 H) 0.22 (s, 18 H) 0.28 (s, 18 H)	2.80 (d, $^3J(\text{PNCH}) = 17 \text{ Hz}$, NCH_3)	

a) In CDCl_3 .b) In CD_2Cl_2 .c) In C_6D_6 .

1,4-Bis[4-[bis(trimethylsilyl)amino]-2,2-diphenyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylsilylimino)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidyl]butan (8c): Analytische und spektroskop. Daten s. Tab. 1 – 3.

Thermolyse von 3a: 8.54 g (13 mmol) **3a** werden in einer Destillationsapparatur bei 0.8 Torr auf 250 °C erhitzt. In einem Tag sammelt sich in der Vorlage 3.89 g Destillat, das nach ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren zu 70% aus **2h** und zu 30% aus **10a** besteht. Man digeriert das Destillat kurz mit 2 ml CHCl_3 und filtriert vom schwerlöslichen **10a** ab (1.13 g, 28%). Aus dem Destillationsrückstand lassen sich durch mehrfaches Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Acetonitril}$ nochmals 0.81 g (20%) **10a** isolieren.

2,4-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-2,4-bis(methylimino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidyl (10a): Analytische und spektroskop. Daten s. Tab. 1 – 3.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3)

	Si-C δ, J [Hz]	Alkyl-C δ, J [Hz]	C-1	Aromaten-C δ, J [Hz]		
				C-2	C-3	C-4
3a	2,3 s, 3C 5,5 s, 9C	32,3 s, NCH_3	132,2 dd $^1J = 106, ^3J = 4$	133,6 $d, ^2J = 12$	128,1 $d, ^3J = 13$	131,4 $d, ^4J = 3$
3b	3,9 s, 3C 5,8 d, $^3J = 2$ (9C)	17,9 d, $^3J = 2, \text{CH}_2\text{CH}_3$ 39,7 s, CH_2CH_3	132,2 dd $^1J = 105, ^3J = 4$	133,7 $d, ^2J = 10$	128,2 $d, ^3J = 13$	131,5 $d, ^4J = 3$
3c	3,9 s, 3C 5,8 d, $^3J = 2$ (9C)	11,4 s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 25,1 s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 47,9 s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	132,2 dd $^1J = 105, ^3J = 3$	133,7 $d, ^2J = 10$	128,2 $d, ^3J = 12$	131,5 $d, ^4J = 3$
3e	6,6 d, $^3J = 2$	18,9 dd, $^1J = 72, ^3J = 4, \text{PCH}_3$				
3f	6,6 d, $^3J = 2$	17,5 dd, $^1J = 62, ^3J = 2, \text{PCH}_3$	134,8 dd $^1J = 108, ^3J = 4$	129,8 $d, ^2J = 10$	128,6 $d, ^3J = 12$	131,3 $d, ^4J = 3$
3g	6,6 d, $^3J = 2$	14,4 dd, $^1J = 62, ^3J = 2, \text{PCH}_3$	134,1 dd $^1J = 106, ^3J = 4$	131,6 $d, ^2J = 11$	128,2 $d, ^3J = 13$	131,3 $d, ^4J = 3$
3i^{a)}	6,3 d, $^3J = 3$	37,1 d, $^2J = 2,5, \text{NCH}_3$ 38,1 d, $^2J = 4, \text{N}(\text{CH}_3)_2$				
7b	4,1 d, $^3J = 3$ (3C) 6,7 d, $J = 2$ (15C)	15,3 dd, $^1J = 67, ^3J = 2, \text{PCH}_3$ 25,0 dt, $^1J = 73, ^3J = 4, ^4J = 4, \text{Ring-CH}_2\text{CH}_2$ 26,1 dd, $^1J = 70, ^2J = 2, \text{Ring-CH}_2\text{CH}_2$	134,5 dd $^1J = 95, ^4J = 2$	131,0 $d, ^2J = 10$	128,6 $d, ^3J = 12$	131,3 $d, ^4J = 2$
8b	6,6 d, $J = 2$ (15C) 6,8 (d), $J = 2$ (15C)	15,0 ddd, $^1J = 67, ^3J = 3, ^4J = 1, \text{PCH}_3$ 23,8 dm, $^1J = 56, -\text{CH}_2$ 27,7 dm, $^1J = 71, \text{CH}_2-$ 33,0 t ^{b)} , $J = 3, \text{NCH}_3$	129,4 dm $^1J = 105$	132,9 $d, ^2J = 10$	128,9 $d, ^3J = 12$	132,3 $d, ^4J = 2$
10a	0,5 t, $J = 5$ (6C) 2,6 t ^{c)} , $J = 2$ (6C) 4,3 t ^{c)} , $J = 6$ (6C)					

a) In C_6D_6 .b) Pseudotriplett vom AXX' -Typ, $J = ^2J(\text{PNC}) + ^4J(\text{PNPNC})$.c) Pseudotriplett vom AXX' -Typ, $J = ^3J(\text{PNSiC}) + ^5J(\text{PNPNSiC})$.

[295/77]