

Untersuchungen am System Iminophosphan/Diazoalkan: Iminomethylenphosphorane und ihre Additionsprodukte¹⁾

Edgar Niecke* und Dirk-Andreas Wildbrecht

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 25. Juli 1979

Reaktion des vollständig silylierten Iminophosphans **1** mit α -alkylierten Diazoethanen bzw. -methanen ergibt die Iminomethylenphosphorane **6–9**, **12**, **13**. Das Ethylidenphosphoran **12** cyclisiert unter Silylgruppenwanderung zum Diazadiphosphetidin **15**, während in Gegenwart von Iminophosphan **1** ein Azadiphosphetidin **16** erhalten wird. Die entsprechende Umsetzung von **1** mit Diazomethan führt hingegen direkt zum Diphosphetan **19**. – Im Gegensatz zu **1** reagiert das imin-alkylierte Iminophosphan **20** mit 2-Diazopropan unter Silylgruppenverschiebung zum Iminomethylenphosphoran **21**. – Der Einfluß sterischer Effekte zeigt sich im Reaktionsverhalten dieser Verbindungen gegenüber weiterem Diazoalkan. So führt die Reaktion von **18** bzw. **6** mit Diazomethan ausschließlich bzw. überwiegend zum Phosphiran **22** bzw. **23**, während mit alkylierten Diazoalkanen statt dessen 1:1-Addukte aus Iminomethylenphosphoran und Diazoalkan erhalten werden (**26**, **27**). – Die spektroskopischen Daten zeigen, daß der Substituenteneinfluß als Folge eines Polarisierungseffektes des ylidischen Bindungssystems in den Iminomethylenphosphoranen zu verstehen ist.

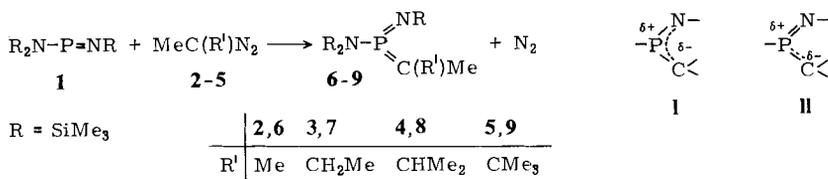
Investigations in the System Iminophosphane/Diazoalkane: Iminomethylenphosphoranes and their Addition Products¹⁾

The reaction of the fully silylated iminophosphane **1** with α -alkylated diazoethanes or -methanes gives iminomethylenphosphoranes **6–9**, **12**, **13**. The ethylidenphosphorane **12** forms the cyclic diazadiphosphetidine **15** with accompanying migration of silyl groups, while in the presence of iminophosphane **1** an azadiphosphetidine **16** is obtained. The corresponding conversion of **1** with diazomethane leads, on the other hand, directly to the diphosphetane **19**. – In contrast to **1**, the imine-alkylated iminophosphane **20** reacts with 2-diazopropane with accompanying silyl group displacement to the iminomethylenphosphorane **21**. – The influence of steric effects shows itself in the behaviour of these compounds in reactions with further diazoalkanes. Thus, the reaction of **18** with diazomethane, leads exclusively to the phosphirane **22**, and of **6** mostly to the phosphirane **23**, while using alkylated diazoalkanes instead yields 1:1-adducts from iminomethylenphosphorane and diazoalkane (**26**, **27**). – The spectroscopic data show that the influence of substituents can be understood as consequence of the polarisation effect of the ylidic bond system in the iminomethylenphosphoranes.

Im Zusammenhang mit Arbeiten zur Stabilisierung und zum Reaktionsverhalten von Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit sp^2 -hybridisiertem Phosphor²⁾, insbesondere den Untersuchungen an Diiminophosphoranen³⁾, interessierte uns das System Iminophosphan/Diazoalkan.

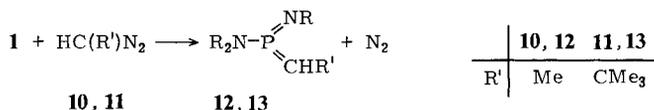
In einer vorläufigen Mitteilung berichteten wir über die Reaktion von [Bis(trimethylsilyl)amino](trimethylsilylimino)phosphan (**1**) und α -alkylierten Diazoethanen (**2–5**), die unter N_2 -

Eliminierung zu Iminomethylenphosphoranen (**6–9**), einer neuartigen Verbindungsklasse mit sp^2 -hybridisiertem λ^5 -Phosphor führt⁴).

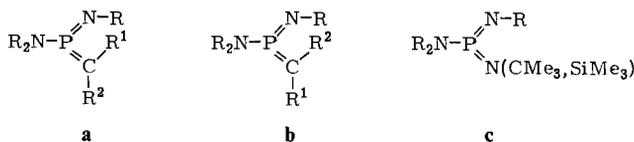


Um die Frage zu klären, inwieweit der koordinativ ungesättigte Phosphor eine Erhöhung der Polarität der Methylen-Phosphor-Bindung noch zu stabilisieren vermag (**I**) bzw. zu welchen Folgereaktionen das Iminophosphonium-carbeniat (**II**) befähigt ist, haben wir das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber weiteren Diazoalkanen untersucht.

In gleicher Weise wie die Diazoethane reagieren auch die α -alkylierten Diazomethane (**10,11**) mit **1** zu den in monomerer Form faßbaren Iminomethylenphosphoranen **12,13**.



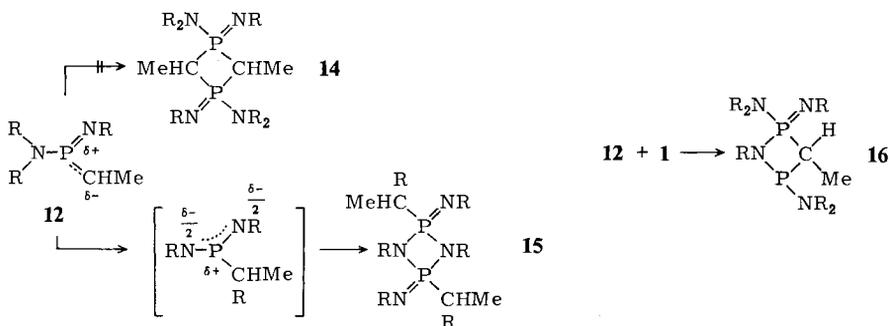
Die bezüglich des Methylenkohlenstoffs unterschiedlich substituierten Iminomethylenphosphorane fallen bei der Reaktion als Isomerengemische an, wobei das Isomerenverhältnis eine signifikante Abhängigkeit vom relativen Raumbedarf beider Substituenten (R^1 bzw. R^2) aufweist. Unter der Annahme der mit **a** und **b** wiedergegebenen Konformation der Isomeren, erklärt sich die bevorzugte Bildung des jeweiligen Isomeren, wie auch der zu beobachtende Gang in der Reihe **9–8–7–6–12–13** (Tab. 1), auch durch eine sterische Wechselwirkung mit der imin-gebundenen Trimethylsilylgruppe. Jedenfalls sprechen Modellbetrachtungen für eine *trans*-Stellung des Imin-Substituenten zum Amin-Rest, wie sie auch für die entsprechenden Aminodiimino-phosphorane **c** durch vollständige Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden konnte⁵).



Tab. 1. Isomerenverteilung **a**:**b** in Iminomethylenphosphoranen

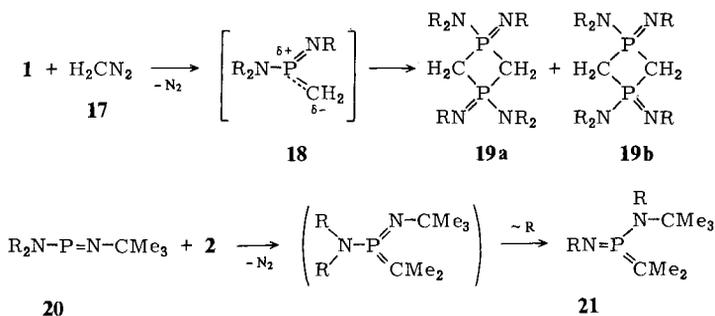
Verb.	R ¹	R ²	a:b	Verb.	R ¹	R ²	a:b
9	Me	CMe ₃	>20:1	6	Me	Me	1:1
8	Me	CHMe ₂	4:1	12	Me	H	1:4
7	Me	CH ₂ Me	3:2	13	CMe ₃	H	1: >20

Im Gegensatz zu den Iminomethylenphosphoranen **6–9** und **13**, die unter Inertgas praktisch unbegrenzt haltbar sind, verändert sich **12** nach mehreren Tagen unter deutlicher Viskositätszunahme. Die durch NMR-Kontrolle registrierten Veränderungen im ^{31}P -NMR-Spektrum von **12** zeigen eine Koordinationsaufweitung des Phosphors an, die durch Isolierung eines Diazadiphosphetidins (**15**) aus gealterten Proben bestätigt werden konnte.



Offenbar ist mit **12** die Grenze der Stabilisierung eines amin-silylierten Iminomethylenphosphorans erreicht. Zwar verhindern sterische Effekte wie in **6–9** und **13** eine zum Diphosphetan **14** führende koordinative Absättigung des Phosphors und Methylenkohlenstoffs, eine Delokalisierung der Elektronendichte am carbanionischen Zentrum in **12** ist jedoch durch 1,3-Trimethylsilylgruppenverschiebung im Diiminophosphoran gegeben⁶. Das kinetisch labile Phosphor-Stickstoff-Ylid stabilisiert sich dann durch (2 + 2)-Cycloaddition und Bildung des entsprechenden Diazadiphosphetidins (**15**).

Unterdrückt wird die Isomerisierung hingegen in Gegenwart von **1**, das selbst als Ylid-Komponente mit **12** unter (2 + 2)-Cycloaddition reagiert. Wie für **15** ist auch für das 1,2λ³,4λ³-Azadiphosphetidin (**16**) die Bildung von nur einem Isomeren zu beobachten (vgl. NMR-Teil).



Bei weiterer Erhöhung der Polarität der Phosphor-Methylen-Bindung ist bei der Umsetzung von **1** und Diazomethan (**17**) das entsprechende Methylenphosphoran (**18**) in monomerer Form nicht mehr faßbar. Die Reaktion wird nunmehr aufgrund der steri-

Schwingungsspektren: Zur Festlegung der vor allem interessierenden Grundschiwingung $\nu(\text{P}=\text{C})$ in den Iminomethylenphosphoranen wurden zwei repräsentative Vertreter, **6** und **9**, im Bereich von $1400-700\text{ cm}^{-1}$ IR- als auch Raman-spektroskopisch näher untersucht (Tab. 2). Die Zuordnung der inneren Schwingungen der peripheren Liganden sowie der C-C-Gerüstschwingungen kann aufgrund von Vergleichsmaterial als gesichert angesehen werden¹⁰. Von den drei Valenzschwingungen des $\text{>N}-\text{P}(=\text{N})=\text{C}<$ -Skeletts, $\nu(\text{P}=\text{N})$, $\nu(\text{P}=\text{C})$ und $\nu(\text{P}-\text{N})$, sollte erstere, zumal Kopplungen mit $\nu(\text{P}=\text{C})$ in Betracht zu ziehen sind, oberhalb von $\nu(\text{P}=\text{N})$ in **1** (1242 cm^{-1})¹¹) anzutreffen sein. Die um 1270 cm^{-1} zu beobachtende intensive Raman-Linie, deren entsprechende IR-Absorption wie in **1**, jedoch im Gegensatz zu Iminophosphoranen, keine hohe IR-Intensität aufweist, sollte daher dieser Grundschiwingung angehören. Die Lage der $\text{P}=\text{C}$ -Streckschwiwingung wird in Verbindungen mit sp^3 -hybridisiertem Phosphor mit 1000 cm^{-1} ¹²) angegeben, während sie in den Methylenphosphoranen um 1200 cm^{-1} vermutet wird¹³). In den Iminomethylenphosphoranen beobachtet man hingegen um 950 cm^{-1} Absorptionen hoher IR-Intensität, die dieser Grundschiwingung, sowie $\nu_{\text{as}}(\text{SiN})$ (945 cm^{-1} in $\text{R}_2\text{N}-\text{P}(=\text{NR})_2$)¹⁴) zuzuordnen sein sollten, eine Unterscheidung, die aufgrund des unterschiedlichen Polarisationszustandes der Raman-Linie gegeben ist. Die in **6** zu beobachtende schwächere IR-Absorption bei 920 cm^{-1} sowie die in **9** nur im Raman-Spektrum zu identifizierende Linie bei 950 cm^{-1} gehört möglicherweise $\nu(\text{P}-\text{N})$ an (919 cm^{-1} in $\text{R}_2\text{N}-\text{P}(=\text{NR})_2$)¹⁴).

In den Iminomethylenphosphoranen ist $\nu(\text{P}=\text{C})$ somit in einem Frequenzbereich anzutreffen, der auch unter Berücksichtigung von Kopplungen mit $\nu(\text{P}=\text{N})$ ¹⁵) auf eine erhebliche Schwächung der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung schließen läßt.

Tab. 2. IR- und Raman-Spektren der Iminomethylenphosphorane **6** und **9**

6		9		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman ^{a)}	
1386 st	1390 s	1390 Sch 1378 st	1382 s (dp) 1358 s (dp)	} $\delta_s(\text{CCH}_3)$
1356 st	1361 s	1362 Sch	1355 st	
1275 Sch	1278 st (p)	1265 Sch	1268 st (p)	} $\nu(\text{P}=\text{N})$ $\delta_s(\text{SiCH}_3)$
1262 Sch	1265 Sch	1253 sst	1250 st (dp)	
1252 sst	1255 Sch	1199 ss	1202 ss	} $\nu(\text{C}-\text{C}-\text{C})$ und $\rho_{\text{as}}(\text{CCH}_3)$
1195 m	1195 s	1175 m	1179 m (p)	
		1106 m	1110 ss	
1027 s	1030 s	1022 s	1025 ss	
986 st	987 m (p)	957 st	960 m (p)	} $\nu(\text{P}=\text{C})$ $\nu_{\text{as}}(\text{SiN})$ $\nu(\text{P}-\text{N})?$
965 st, br	968 s	940 m	932 m (dp)	
920 m			948 m (p)	} $\rho_s(\text{CCH}_3)$ $\rho_{\text{as}}(\text{SiCH}_3)$
880 Sch	875 s, br	875 Sch	875 s, br (dp)	
868 st		866 st		
845 sst, br	845 s, br	842 sst	840 s, br (dp)	} $\rho_s(\text{SiCH}_3)$
830 Sch		828 Sch		
755 Sch	752 s	754 Sch	753 s (dp)	} $\rho_s(\text{SiCH}_3)$
747 m		746 m		

a) Das bei -130°C unveränderte Raman-Spektrum beweist das Vorliegen der monomeren Form im festen Zustand.

NMR-Spektren: In den Iminomethylenphosphoranen äußert sich die Koordinationszahl 3 am Phosphoratom in der charakteristischen Tieffeldverschiebung des Resonanzsignals im ^{31}P -NMR-

Spektrum (Tab. 3). Die im Vergleich zu den entsprechenden Diiminophosphoranen ($\delta = 45 - 55^3$) zu beobachtende Entschirmung des ^{31}P -Kerns ($\delta = 75 - 105$) ist möglicherweise auf stärkere Rückbindungs-Wechselwirkungen in den Stickstoffanaloga zurückzuführen, die sich aus der Anwesenheit eines zusätzlichen „freien“ sp^2 -Elektronenpaares am Iminstickstoff erklären. Bemerkenswert ist die Empfindlichkeit des Phosphor-Kohlenstoff-Bindungssystems auf Substitution. So führt der Ersatz einer Methyl-Gruppe in **6** durch ein H-Atom (**12**) zu einer Tieffeldverschiebung des ^{31}P -Resonanzsignals (vice versa Hochfeldverschiebung des ^{13}C -Resonanzsignals); ein Befund, der weniger auf Unterschiede in der Hybridisierung als vielmehr auf Änderungen in der Bindungspolarität zurückzuführen ist.

Tab. 3. ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten von Iminomethylenphosphoranen^{a)}

		$\delta^1\text{H}[\text{ppm}]^{\text{b},\text{c)}$ ($J_{\text{HP}}[\text{Hz}]$)		$\delta^{13}\text{C}[\text{ppm}]^{\text{b},\text{c)}$ ($J_{\text{CP}}[\text{Hz}]$)		$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]
		PCH	PCCH	PC	PCC	
6		1.69 (27.7) 1.80 (28.4)	77.5 (215.9)	19.7 (12.5) 18.8 (13.7)	86.4	
7a		1.66 (28.0) 2.23 (26.5)	84.1 (210.3)	16.6 (13.2) 25.9 (12.3)	83.9	
7b		2.08 (25.5) 1.77 (28.7)	83.5 (210.6)	25.7 (13.1) 15.4 (14.0)	83.6	
8a		1.59 (28.6) 3.09 (20.5)	88.1 (207.4)	11.4 (12.7) 29.0 (13.6)	83.1	
8b		2.99 (19.8) 1.73 (29.5)	87.5 (208.2)	29.1 (12.2) 10.4 (14.0)	82.2	
9		1.69 (29.2)	89.9 (214.0)	16.5 (15.2) 34.7 (9.7)	75.4	
21		1.72 (27.0) 1.81 (28.3)	83.5 (217.8)	20.3 (11.0) 19.0 (13.2)	86.8	
13		2.94 (17.7)	76.4 (201.3)	28.2 (8.8)	81.5	
12b		3.00 (19.4) 1.67 (31.8)	65.6 (201.1)	10.6 (4.4)	98.1	
12a		1.58 (30.4) 3.16 (18.3)	65.2 (192.0)	11.7 (1.0)	105.5	

a) Vermessen in CH_2Cl_2 (^1H , ^{31}P) bzw. CDCl_3 (^{13}C) mit TMS (^1H , ^{13}C) als internem bzw. 85 proz. H_3PO_4 (^{31}P) als externem Standard, 30 °C.

b) (^1H , ^{13}C , ^{31}P) δ bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard.

c) Die Zuordnung der NMR-Daten für die Methylenkohlenstoff-Substituenten basiert auf der Annahme, dass in dem bevorzugt gebildeten Isomeren der sterisch günstigere Ligand jeweils in cis - Stellung zum Imin-Stickstoff angeordnet ist.

© 2005 Wiley-VCH

Die im anionischen Molekülteil zu beobachtenden Veränderungen werden im Vergleich mit dem Propenyl-System verständlich. In beiden Systemen führt die Alkylierung zu einer Entschir-

mung des benachbarten Kohlenstoffkerns (Tab. 4), wobei die ^{13}C -Verschiebungen linear korrelierbar sind (Abb. 1).

Tab. 4. Chemische Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ von Iminomethylenphosphoranen, $\text{R}_2\text{N}-\text{P}(=\text{NR})=\text{C}(\text{Me})\text{R}'$, und 1-Propenen, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{R}'$, in Abhängigkeit von verschiedenen Substituenten R'

$\text{R}' =$	H	Me	CH_2Me	CHMe_2	CMe_3
$\delta (\text{P}=\text{C}(\text{Me})\text{R}')$	65.2	77.5	84.1	88.1	89.9
$\delta (>\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{R}')$	133.1 ^{a)}	141.2 ^{a)}	146.4 ^{a)}	150.8 ^{b)}	153.2 ^{b)}

a) Literaturwerte¹⁶⁾. – b) Vermessen als 70proz. Lösungen in CDCl_3 mit TMS als internem Standard.

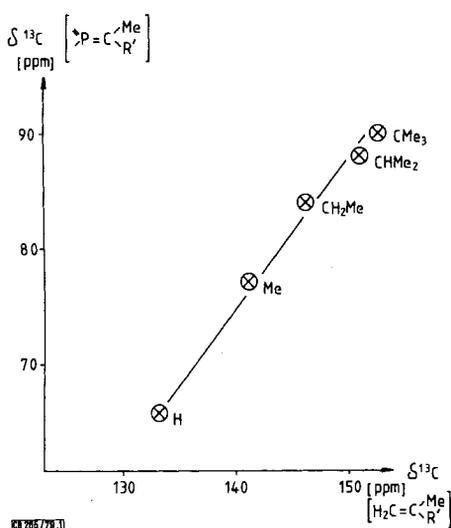


Abb. 1. Substituentenabhängigkeit der ^{13}C -Verschiebungen im Vinyl- und Iminomethylenphosphoran-System

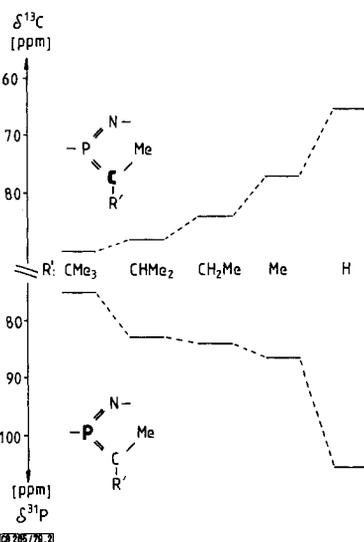
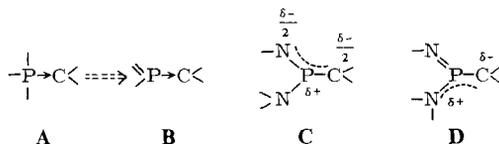


Abb. 2. Substituentenabhängigkeit der ^{13}C - und ^{31}P -Verschiebungen im Iminomethylenphosphoran-System

MO-Berechnungen am Propen¹⁷⁾ zeigen, daß die Methylgruppe einen signifikanten Beitrag zur Polarisierung im Vinyl-Fragment liefert, die den Elektronentransfer des Substituenten bei weitem überkompensiert und zu einer Erniedrigung der Netto-Elektronendichte am C_α -Atom bzw. Erhöhung am C_β -Atom führt. Dies entspricht aber gerade der beim Übergang vom Ethylen zum Propen zu beobachtenden Ladungsverschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$: $\delta = 122.8$; $\text{H}_2\overset{\beta}{\text{C}}=\overset{\alpha}{\text{C}}\text{HMe}$: $\delta = 133.1$ (C_α), 115.0 (C_β). Legt man dieses Modell auch für Iminomethylenphosphorane zugrunde, so lassen sich die Veränderungen im $\text{P}=\text{C}$ -Bindungssystem bezüglich $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{31}\text{P}$ verstehen, wobei jedoch nunmehr die Polarität der Bindung ($\overset{\delta^+}{\text{P}}-\overset{\delta^-}{\text{C}}(\text{Me})$) durch Einführung eines Alkyldonors (in der Reihe $\text{H} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{CC} \rightarrow \text{CC}_2 \rightarrow \text{CC}_3$) verringert wird (Abb. 2).

Bemerkenswert ist bei vergleichbarer Kohlenstoff-Substitution die signifikante Abnahme der Ylidkohlenstoff-Ladung beim Übergang vom sp^3 - (**A**) zum sp^2 -hybridisierten λ^3 -Phosphor (**B**) ($\Delta\delta$ ca. 50 ppm¹⁸⁾), die auf induktive und konjugative Effekte des angekoppelten Amin- und Imin-Systems zurückzuführen sein sollte.



Insbesondere sollte die Anwesenheit der sp^2 -hybridisierten Stickstoffatome zu einer ausgeprägten Ladungsdelokalisation Anlaß geben, was zu einer Stabilisierung der Carbanionen-Ladung (**C** bzw. **D**) führt.

Die ¹³C-Verschiebungen der zum Alkylsubstituenten R' geminalen Methylgruppe geben sich erwartungsgemäß durch einen positiven β -Effekt ($\text{Me}-\text{C}(=\text{P})-\text{H} \rightarrow \text{Me}-\text{C}(=\text{P})-\text{C}$, $\delta = +8$ ppm) und einen negativen γ -Effekt ($\text{Me}-\text{C}(=\text{P})-\text{C} \rightarrow \text{Me}-\text{C}(=\text{P})-\text{C}-\text{C} \rightarrow \text{Me}-\text{C}(=\text{P})-\text{C}-\text{C}_2$, $\delta = -4 \pm 1$ ppm) zu erkennen. Die bei der Einführung einer dritten Methylgruppe ($\text{Me}-\text{C}(=\text{P})-\text{C}-\text{C}_2 \rightarrow \text{Me}-\text{C}(=\text{P})-\text{C}-\text{C}_3$, $\delta = +5$ ppm) zu beobachtende Hochfeldverschiebung sollte indessen auf sterische Effekte der *tert*-Butylgruppe zurückzuführen sein.

Mit dem formalen Ersatz eines H-Atoms in **12a, b** durch einen Methylrest (**6**) sind erheblich größere Kopplungskonstanten $|^1J_{\text{PC}}|$ und $|^2J_{\text{PCC}}|$ verbunden, die der geringeren Polarität der P=C-Bindung in **6** Rechnung tragen. Einen gegenläufigen Trend in $|^1J_{\text{PC}}|$ beobachtet man hingegen in der Reihe R': Me > Et > *i*Pr, was möglicherweise auf eine Abnahme in der Gruppenelektronegativität der Substituenten in dieser Reihe zurückzuführen ist, die zu einer Verringerung des s-Charakters des Methylenkohlenstoff-Hybridorbitals führen sollte. Der vergleichsweise hohe Wert für $|^1J_{\text{PC}}|$ in **9** ist hingegen nicht durch induktive Effekte der *tert*-Butylgruppe zu erklären, jedoch würde eine Aufweitung des C-C-C-Bindungswinkels durch den sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylrest diesen Befund verständlich machen¹⁹⁾.

Mit der Überführung des sp^2 -hybridisierten λ^3 -Phosphors in den sp^3 -hybridisierten erfährt das ³¹P-NMR-Signal in den Cyloadditionsprodukten (**15, 16, 19**) die zu erwartende Hochfeldverschiebung von ca. 100 ppm. Die damit verbundene Abnahme des s-Charakters des Phosphororbitals äußert sich in einer Verringerung der P-C-Kopplungskonstante (Tab. 5). Die für **12** postulierte Trimethylsilylgruppenwanderung vom Stickstoff zum Kohlenstoff ergibt sich aus der Konstitution von **15** als die eines Bisimino-bisalkyl-diazadiphosphetidins. Dieses zeigt im Protonenspektrum die für die (P)-CHMeSi-Gruppierung zu erwartende AB₃(X)-Multipletstruktur. Im ¹³C (¹H)-NMR-Spektrum äußert sich die Nachbarschaft von nur einem Phosphoratom in einem Dublett für das asymmetrische Kohlenstoffatom ($^1J_{\text{PC}} = 109.4$ Hz), während für den prochiralen SiC₃-Rest eine Verdoppelung der Multipletstruktur zu beobachten ist. Die Konformation von **15** ist aus den NMR-Daten nicht abzuleiten, jedoch sprechen Modellbetrachtungen für das Vorliegen der sterisch begünstigten *trans*-Form. Dies gilt auch für **16**, wobei sich aufgrund der Fixierung des Kohlenstoffs im Ringgerüst zusätzlich die Frage nach der Stereochemie der CHMe-Gruppe stellt. Die für $^2J_{\text{PCH}}$ in Phosphanen zu beobachtende signifikante Abhängigkeit vom Interplanarwinkel²⁰⁾ deutet in **16** ($^2J_{\text{PCH}} = 0.6$ Hz!) auf eine *trans*-Beziehung (180°) zwischen dem freien Elektronenpaar am Phosphoratom und dem Proton im $\text{>P}^{\text{III}}-\text{CHMe}$ -Fragment hin. In Übereinstimmung hiermit stehen die relativ großen Werte für $^2J_{\text{PCC}}$ (29.8 Hz) bzw. $^3J_{\text{PCCH}}$ (18.4 Hz) der zum freien Elektronenpaar am Phosphoratom ekliptisch konfigurierten Methylgruppe²¹⁾. Im Gegensatz zu **12** cyclisiert das in monomerer Form sterisch nicht mehr hinreichend stabilisierte Iminomethylenphosphoran **18** unter Bildung eines *cis-trans*-Gemisches (**19a, 19b**)²²⁾, wobei über das

Protonenspektrum eine eindeutige Zuordnung der Isomeren möglich ist. So gibt sich die *cis*-Form durch die chemische Nichtäquivalenz der beiden Methylenprotonen zu erkennen, während in der (unter den gewählten Reaktionsbedingungen bevorzugt gebildeten) *trans*-Form die am Ringkohlenstoff gebundenen H-Atome isochron sind.

Tab. 5. ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten von Cycloadditionsprodukten der Iminomethylenphosphorane^{a)}

	$\delta^1\text{H}$ [ppm] ^{b)}		$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] ^{b)}		$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	
	PCH	(J_{HP} [Hz]) PCCH	PC	(J_{CP} [Hz]) PCC		
<u>15</u>		1.64 (25.2) ^{c)}	1.35 (23.0) ^{c)}	30.8 (109.4)	13.2 (1.5)	-5.6
<u>16</u>		($P^{\text{V}}\text{CH}$: 22.2) 3.50 ($P^{\text{III}}\text{CH}$: 0.6)	($P^{\text{V}}\text{CCH}$: 21.6) 1.31 ($P^{\text{III}}\text{CCH}$: 18.4)	($P^{\text{V}}\text{C}$: 79.1) 50.9 ($P^{\text{III}}\text{C}$: 26.8)	($P^{\text{V}}\text{CC}$: 5.8) 11.9 ($P^{\text{III}}\text{CC}$: 29.8)	-5.0 (P^{V}) (J_{PP}^2 : 22 Hz) 87.9 (P^{III})
<u>19a</u>		3.28 (15.5)		59.2 (67.6)		-25.6
<u>19b</u>		2.85 (16.5) 3.32 (14.1)		59.8 (66.0)		-23.8
<u>22</u>		1.35 (10.8) 1.55 (11.0)		14.0 (35.2)		-66.9
<u>23</u>		1.21 (11.1) 1.21 (11.1)	1.22 (19.3) 1.33 (19.6)	28.8 (13.2) 24.5 (56.0)	22.5 (4.4) 24.5 (6.6)	-42.7

a) Vermessen in CH_2Cl_2 (^1H , ^{31}P) bzw. CDCl_3 (^{13}C) mit TMS (^1H , ^{13}C) als internem bzw. 85 proz. H_3PO_4 (^{31}P) als externem Standard, 30 °C.

b) (^1H , ^{13}C , ^{31}P) >0 bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard.

c) A_3BX - Spin-System bei 60 MHz ($J_{\text{AB}}/v_0^{\text{A}}^{\text{B}} = 0.4$)

Additionsreaktionen von Diazoalkanen an Iminomethylenphosphorane

Ebenso wie sterische Faktoren zur Stabilisierung des koordinativ ungesättigten Phosphors in den Iminomethylenphosphoranen beitragen, sollte das Reaktionsverhalten der Iminomethylenphosphorane gegenüber Diazoalkanen entscheidend durch kinetische Faktoren bestimmt werden.

Wie bereits früher beschrieben, reagiert das in monomerer Form nicht faßbare Phosphor-Ylid **18** mit Diazomethan (**17**) zum Phosphiran (**22**)²³.

Ähnlich wie **18** verhält sich **6** gegenüber Diazomethan (**17**), wobei das entsprechende Phosphiran (**23**) möglicherweise durch N_2 -Eliminierung aus dem intermediär gebildeten (2 + 3)-Cycloadditionsprodukt hervorgeht.

verbleibenden Alkenylrest, $-C(R)=CH_2$, werden die aufgrund ihrer Lage spezifischen Absorptionen bei 3080 cm^{-1} ($\nu_{as}(=CH)$) bzw. 1640 cm^{-1} ($\nu(C=C)$) beobachtet.

In Übereinstimmung mit den IR-Spektren stehen die NMR-Daten der Verbindungen (Tab. 6). So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **24**–**27** zwei entschirmte Methylenprotonen ($\delta \approx 5.5$), während die ^{13}C -Resonanzen der Alkenylgruppe mit $\delta = 125$ ($=CH_2$) bzw. 145 ($>C=$) in den Erwartungsbereich für olefinische Kohlenstoffatome fallen¹⁶⁾. In den gleichen Bereich (**24**: $\delta = 141$) bzw. nach niederen Feldstärken verschoben (**26**, **27**: $\delta \approx 175$) erscheint der Hydrazinomethinkohlenstoff der Diazoalkankomponente. In **25** ist hingegen das entsprechende Resonanzsignal stark nach höheren Feldstärken verschoben ($\delta = 66$). Damit verbunden ist eine Verdoppelung der Signalmultiplizität, die aus der Wechselwirkung mit einem weiteren Phosphorkern resultiert. Dieser weist sich durch die Größe von $|J_{CP}|$ sowie seine Tieffeldverschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum als ein in 2-Stellung zum Gerüstkohlenstoff stehender λ^3 -Phosphor aus.

Tab. 6. ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten von Iminomethylenphosphoran-Diazoalkan-Addukten^{a)}

	$\delta^1\text{H}$ [ppm] ^{b)} (J_{HP} [Hz])		$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] ^{b)} (J_{CP} [Hz])		$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	
	PCCH	PNNCH PNNCCH	PC	PCC		PNNC PNNCC
24 	1.87 (13.4) 5.42 (43.5) 5.60 (21.0)	6.66 (0.8) 7.03 (1.2)	145.0 (135.3)	18.9 (13.2) 124.3 (8.8)	141.3 (16.5)	3.1
25 	1.98 (16.7) 5.35 (44.5) 5.61 (21.5)	4.27 (4.5) 4.57 (4.2)	144.4 (134.8)	20.6 (15.7) 123.6 (9.4)	(P ^V _{NNC} : 18.5) 66.1 (P ^{III} _{NC} : 6.1)	20.5 (P ^V) 111.0 (P ^{III})
26 	1.87 (13.2) 5.32 (43.2) 5.44 (19.7)	1.91 (1.2) 1.96 (2.1)	144.4 (134.3)	19.5 (14.3) 123.4 (9.6)	20.1 (1.3) 172.9 (9.8) 24.7 (1.4)	1.6
27 	5.38 (34.1) 5.61 (33.9)	1.83 (0.9)	155.8 (140.1)	36.4 (11.1) 122.7 (10.1)	15.2 (0.7) 180.1 (9.3) 30.3 (3.9)	-5.8

a) Vermessen in CH_2Cl_2 (^1H , ^{31}P) bzw. CDCl_3 (^{13}C) mit TMS (^1H , ^{13}C) als internem bzw. 85-proz. H_3PO_4 (^{31}P) als externem Standard, 30°C .

b) (^1H , ^{13}C , ^{31}P) >0 bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Ebenso gilt unser Dank den Herren Prof. Dr. H. Lackner, Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Prof. Dr. H. Marsmann, Fachbereich Chemie der Gesamthochschule Paderborn, Dr. N. Risch, Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, und Dr. I. Stahl, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, für die Messung von ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-

Spektren, sowie Dr. D. Böhler, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Prof. Dr. H. F. Grützmacher, Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, und Dr. M. Schiebel, Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Braunschweig, für die Messung von Massenspektren.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in Inertgas-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet.

IR-Spektren: In flüssiger Phase kapillar und in fester Phase in Nujol bzw. Kel-F Öl zwischen KBr-Platten, Perkin-Elmer Gitterspektrometer, Modell 125. – Raman-Spektren: Codberg PH 1 mit He-Ne-Laser 181 E. – Massenspektren: Varian MAT CH 5 bzw. 311 A, 70 eV. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker E 60; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 bzw. Varian XL 100; $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 8 bzw. Bruker WP 60 BS.

[*Bis(trimethylsilyl)amino(trimethylsilylimino)phosphan*¹¹⁾ (1) wurde nach Scherer und Kuhn²⁵⁾, [*Bis(trimethylsilyl)amino(tert-butylimino)phosphan*²⁶⁾ (20) nach Flick²⁷⁾, *1-Diazo-2,2-dimethylpropan* (11) nach Kaufman et al.²⁸⁾ und *Diazoethan* (10) nach Werner²⁹⁾ dargestellt. *2-Diazopropan* (2) wurde nach Andrews et al.³⁰⁾ gewonnen, wobei anstelle einer ethanolischen eine 3 M wäßrige KOH-Lösung verwendet wurde.

Die in der Literatur bislang nicht beschriebenen Diazoalkane, *2-Diazobutan* (3), *2-Diazo-3-methylbutan* (4) und *2-Diazo-3,3-dimethylbutan* (5), wurden durch Oxidation der entsprechenden Hydrazone mit gelbem HgO in etherischer Lösung mit wäßrigem KOH (3, 4) bzw. durch Vakuumpyrolyse des entsprechenden lithierten *p*-Toluolsulfonsäure-hydrazone gewonnen (5).

[*Bis(trimethylsilyl)aminoisopropyliden(trimethylsilylimino)phosphoran* (6): 27.8 g (100 mmol) 1 werden bei 0 °C unter Rühren tropfenweise mit einer auf – 30 °C gekühlten etherischen Lösung von *2-Diazopropan* versetzt, bis die sofort einsetzende Stickstoffentwicklung schwächer wird, bzw. die Reaktionslösung die Farbe des *2-Diazopropan*s annimmt. Es wird noch 1 h bei Raumtemp. nachgerührt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Durch fraktionierende Destillation erhält man 25.6 g (80%): Sdp. 50 – 51 °C/0.1 Torr.

MS: m/e = 320, M^+ (24%); 305, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (86%); 291, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{NSiMe}_2)\text{CHMe}]^+$ (50%); 278, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3]^+$ (14%); 263, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_2]^+$ (100%) und weitere Bruchstücke. – IR: Vgl. Tab. 2. – $^1\text{H-NMR}$: $=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ δ = 0.05, $^4J_{\text{HP}}$ = 0.55 Hz; $-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$ 0.31. – $^{13}\text{C-NMR}$: NSiC_3 δ = 3.5, $^3J_{\text{CP}}$ = 3.2 Hz; $-\text{N}(\text{SiC}_3)_2$ 2.3, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.2 Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{PSi}_3$ (320.4) Ber. C 44.98 H 10.38 N 8.74 P 9.67

Gef. C 44.72 H 10.91 N 8.87 P 9.32

[*Bis(trimethylsilyl)amino-sec-butyliden(trimethylsilylimino)phosphoran* (7), [*Bis(trimethylsilyl)amino(1,2-dimethylpropyliden)(trimethylsilylimino)phosphoran* (8), [*Bis(trimethylsilyl)amino(1,2,2-trimethylpropyliden)(trimethylsilylimino)phosphoran* (9), [*Bis(trimethylsilyl)aminoethyliden(trimethylsilylimino)phosphoran* (12), [*Bis(trimethylsilyl)amino(2,2-dimethylpropyliden)(trimethylsilylimino)phosphoran* (13) und [*tert-Butyl(trimethylsilyl)aminoisopropyliden(trimethylsilylimino)phosphoran* (21) werden entsprechend 6 dargestellt. Aus 8.0 g (29 mmol) 1 und dem entsprechenden Diazoalkan erhält man 5.5 g (57%) 7, Sdp. 59 – 60 °C/0.1 Torr; 8.5 g (85%) 8, Sdp. 65 – 66 °C/0.1 Torr; 8.3 g (79%) 9, Sdp. 70 – 71 °C/0.1 Torr; 5.3 g (60%) 12, Sdp. 54 – 55 °C/0.1 Torr und 7.2 g (72%) 13, Sdp. 66 – 67 °C/0.1 Torr, bzw. aus 6.0 g 20 und 2 lassen sich 3.4 g (56%) 21, Sdp. 66 – 68 °C/0.5 Torr, gewinnen.

7: MS: $m/e = 334$, M^+ (17%); 319, $M^+ - CH_3$ (100%); 291, $[(Me_3Si)_2NP(=NSiMe_2)CHMe]^+$ (6%); 278, $[(Me_3Si)_2NPNSiMe_3]^+$ (27%); 263, $[(Me_3Si)_2NPNSiMe_2]^+$ (65%) und weitere Bruchstücke. – IR: 2960 st; 2900 m; 2855 m; 1455 m; 1380 st; 1365 st; 1325 st; 1285 st, 1252 st, 1240 Sch $\nu(P=N)$ und $\delta_s(SiCH_3)$; 1222 m; 1192 s; 1035 s; 965 st, br, 920 m $\nu(P=C)$, $\nu_{as}(SiN)$ und $\nu(P-N)$; 870 Sch; 845 sst, br; 760 Sch; 748 m; 720 s; 683 m; 660 s; 632 s; 620 cm^{-1} s. – 1H -NMR: = $NSi(CH_3)_3$ $\delta = 0.05$, $^4J_{HP} = 0.5$ Hz; $-N(Si(CH_3)_3)_2$ 0.29; $PCCCH_3$ 0.98, $^4J_{HP} = 0.5$ Hz. – ^{13}C -NMR: = $NSiC_3$ $\delta = 3.36/3.56$, $^3J_{CP} = 3.1/3.2$ Hz (7a/7b); $-N(SiC_3)_2$ 2.34, $^3J_{CP} = 2.0$ Hz; $PCCC$ 14.7/14.0, $^3J_{CP} = 14.2/14.0$ Hz (7a/7b).

$C_{13}H_{35}N_2PSi_3$ (334.7) Ber. C 46.66 H 10.54 N 8.37 P 9.26
Gef. C 46.18 H 10.32 N 8.58 P 9.24

8: MS: $m/e = 348$, M^+ (14%); 333, $M^+ - CH_3$ (100%); 291, $[(Me_3Si)_2N-P(NSiMe_2)CHMe]^+$ (23%); 278, $[(Me_3Si)_2NPNSiMe_3]^+$ (44%); 263, $[(Me_3Si)_2NPNSiMe_2]^+$ (46%) und weitere Bruchstücke. – IR: 2980 st; 2900 m; 2875 m; 1455 m; 1440 m; 1385 st; 1375 Sch; 1335 st; 1265 Sch, 1255 sst, 1240 Sch $\nu(P=N)$ und $\delta_s(SiCH_3)$; 1210 s; 1200 s; 1132 s; 1095 ss; 1050 m; 968 sst, 950 Sch, 915 m $\nu(P=C)$, $\nu_{as}(SiN)$ und $\nu(P-N)$; 875 Sch; 845 sst, br; 760 Sch; 750 m; 710 s; 685 m; 658 s; 637 s; 620 cm^{-1} s. – 1H -NMR: = $NSi(CH_3)_3$ $\delta = 0.04$, $^4J_{HP} = 0.55$ Hz; $-N(Si(CH_3)_3)_2$ 0.31; $PCC(CH_3)_2$ 1.02/1.06 (8a/8b), $^4J_{HP} = 0.5$ Hz. – ^{13}C -NMR: = $NSiC_3$ $\delta = 3.32/3.58$, $^3J_{CP} = 3.0/3.2$ Hz (8a/8b); $-N(SiC_3)_2$ 2.30, $^3J_{CP} = 2.2$ Hz; $PCCC_2$ 21.7/22.0, $^3J_{CP} = 13.5/13.3$ Hz (8a/8b).

$C_{14}H_{37}N_2PSi_3$ (348.7) Ber. C 48.22 H 10.70 N 8.03 P 8.88
Gef. C 47.83 H 10.18 N 8.72 P 8.37

9: MS: $m/e = 362$, M^+ (15%); 347, $M^+ - CH_3$ (100%); 291, $[(Me_3Si)_2NP(=NSiMe_2)CHMe]^+$ (30%); 278, $[(Me_3Si)_2NPNSiMe_3]^+$ (78%); 263, $[(Me_3Si)_2NPNSiMe_2]^+$ (43%) und weitere Bruchstücke. – IR: 2965 st; 2900 m; 2855 m; 1475 Sch; 1460 Sch; 1442 m; 1381 Sch; 1379 st; 1362 Sch; 1355 st; 1265 Sch, 1253 st $\nu(P=N)$ und $\delta_s(SiCH_3)$; 1201 ss; 1175 m; 1105 m; 1025 s; 957 st, 940 m $\nu(P=C)$, $\nu_{as}(SiN)$ und $\nu(P-N)$; 866 st; 842 sst, br; 828 Sch; 755 Sch; 746 m; 683 m; 652 s; 616 cm^{-1} s. – 1H -NMR: = $NSi(CH_3)_3$ $\delta = 0.04$, $^4J_{HP} = 0.5$ Hz; $-N(Si(CH_3)_3)_2$ 0.31; $PCC(CH_3)_3$ 1.22, $^4J_{HP} = 0.6$ Hz. – ^{13}C -NMR: = $NSiC_3$ $\delta = 3.36$, $^3J_{CP} = 2.7$ Hz; $-N(SiC_3)_2$ 2.38, $^3J_{CP} = 2.1$ Hz; $PCCC_3$ 30.7, $^3J_{CP} = 11.0$ Hz.

$C_{15}H_{39}N_2PSi_3$ (362.7) Ber. C 49.67 H 10.84 N 7.72 P 8.54
Gef. C 48.24 H 10.47 N 7.96 P 8.10

12: MS: Aufgrund der Empfindlichkeit der Substanz konnte kein reproduzierbares Massenspektrum erhalten werden. – IR: 3040 ss $\nu(CH)$; 2952 st; 2895 s; 1460 m; 1448 m; 1389 st; 1371 st; 1333 st; 1298 st $\nu(P=N)$; 1270 Sch; 1257 st; 1108 m; 1011 m; 1002 Sch, 974 st; 955 Sch $\nu(P=C)$, $\nu_{as}(SiN)$ und $\nu(P-N)$; 870 Sch; 840 sst, br; 771 Sch; 760 Sch; 732 m; 685 m; 662 s; 651 s; 630 cm^{-1} Sch. – 1H -NMR: = $NSi(CH_3)_3$ $\delta = 0.02/0.06$ (12a/12b), $^4J_{HP} = 0.55$ Hz; $-N(Si(CH_3)_3)_2$ 0.33/0.31 (12a/12b). – ^{13}C -NMR: = $NSiC_3$ $\delta = 3.6/3.4$, $^3J_{CP} = 2/4$ Hz (12a/12b); $-N(SiC_3)_2$ 2.3.

$C_{11}H_{31}N_2PSi_3$ (306.6) Ber. C 43.09 H 10.19 N 9.14 P 10.10
Gef. C 42.81 H 10.43 N 9.58 P 9.89

13: MS: $m/e = 348$, M^+ (8%); 333, $M^+ - CH_3$ (100%); 278, $[(Me_3Si)_2NPNSiMe_3]^+$ (43%); 263, $[(Me_3Si)_2NPNSiMe_2]^+$ (32%) und weitere Bruchstücke. – IR: 2965 st; 2900 m; 2865 Sch; 1460 Sch; 1445 Sch; 1365 st, br; 1302 m; 1260 Sch, 1246 st $\nu(P=N)$ und $\delta_s(SiCH_3)$; 1177 m; 1100 s; 1055 Sch; 1020 m; 955 st, 940 Sch $\nu(P=C)$, $\nu_{as}(SiN)$ und $\nu(P-N)$; 870 Sch; 835 st, br; 755 Sch; 748 m; 677 m; 655 s; 642 s; 620 cm^{-1} s. – 1H -NMR: = $NSi(CH_3)_3$ $\delta = 0.06$, $^4J_{HP} =$

0.55 Hz; $-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$ 0.32; $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$ 1.16, $^4J_{\text{HP}} = 1.75$ Hz. $-\text{N}^{13}\text{C-NMR}$: $=\text{NSiC}_3$ $\delta = 3.20$, $^3J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz; $-\text{N}(\text{SiC}_3)_2$ 2.30, $^3J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz; PCCC_3 32.6, $^3J_{\text{CP}} = 13.2$ Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{PSi}_3$ (348.7) Ber. C 48.22 H 10.70 N 8.03 P 8.88

Gef. C 47.91 H 10.32 N 8.35 P 8.48

21: MS: $m/e = 304$, M^+ (37%); 289, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (38%); 247, $[\text{Me}_3\text{C}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N} - \text{PNSiMe}_2]^+$ (18%); 233, $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{H})\text{NP}(\text{NSiMe}_2)\text{CMe}_2]^+$ (100%) und weitere Bruchstücke. $-\text{IR}$: 2965 st; 2900 m; 2870 Sch; 2855 Sch; 1460 Sch; 1435 Sch; 1382 m; 1355 sst; 1322 Sch; 1275 Sch, 1248 st $\nu(\text{P} = \text{N})$ und $\delta_s(\text{SiCH}_3)$; 1225 Sch; 1178 m; 1090 Sch; 1040 Sch; 1015 Sch; 982 st, 965 Sch, 910 m $\nu(\text{P} = \text{C})$, $\nu_{\text{as}}(\text{SiN})$ und $\nu(\text{P} - \text{N})$; 880 Sch; 845 sst, br; 755 Sch; 748 m; 672 m; 660 Sch; 629 cm^{-1} m. $-\text{H-NMR}$: $=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 0.06$, $^4J_{\text{HP}} = 0.55$ Hz; $-\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ 0.33; $-\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ 1.46. $-\text{N}^{13}\text{C-NMR}$: $=\text{NSiC}_3$ $\delta = 3.61$, $^3J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz; $-\text{NSiC}_3$ 3.99; $-\text{NCC}_3$ 32.26, $^3J_{\text{CP}} = 4.4$ Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{PSi}_2$ (304.6) Ber. C 51.26 H 10.92 N 9.20 P 10.17

Gef. C 50.82 H 10.76 N 9.41 P 9.94

1,3-Bis(trimethylsilyl)-2,4-bis[1-(trimethylsilyl)ethyl]-2,4-bis(trimethylsilylimino)-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetid (**15**): Aus dem bei der Darstellung von **12** verbleibenden Destillationsrückstand lassen sich durch einmaliges Umkristallisieren mit CH_2Cl_2 2.7 g (31%), Schmp. 179°C, gewinnen. **15** erhält man auch durch Umkristallisation aus gealterten Proben von **12**.

MS: $m/e = 612$, M^+ (15%); 597, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (18%); 539, $\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$ (14%); 512, $\text{M}^+ - \text{C}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ (19%); 509, 597 $-\text{SiMe}_3$, $-\text{CH}_3$ (18%); 497, 512 $-\text{CH}_3$ (22%); 439, 512 $-\text{SiMe}_3$ (11%); 412, 512 $-\text{C}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ (16%), 73, SiMe_3^+ (100%) und weitere Bruchstücke. $-\text{IR}$: 2965 st; 2885 m; 1468 s; 1450 s; 1405 Sch; 1385 Sch; 1338 sst, br $\nu(\text{P} = \text{N})$; 1264 Sch; 1258 st; 1245 st; 1139 m $\nu_s(\text{N} - \text{P} - \text{N})$; 1045 Sch; 1015 Sch; 965 st $\nu_{\text{as}}(\text{N} - \text{P} - \text{N})$; 912 st; 835 sst, br; 810 Sch; 766 m; 746 st; 672 m; 642 m; 623 cm^{-1} m. $-\text{H-NMR}$: $\text{N}^+\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 0.19$; $=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ 0.04, $^4J_{\text{HP}} = 0.3$ Hz; $\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ 0.29, $^4J_{\text{HP}} = 0.7$ Hz. $-\text{N}^{13}\text{C-NMR}$: N^+SiC_3 $\delta = 0.41$, $^3J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz; $=\text{NSiC}_3$ 4.05, $|^3J_{\text{CP}} + ^2J_{\text{CP}}| = 3.0$ Hz; CSiC_3 1.26, 2.40, $|^3J_{\text{CP}} + ^5J_{\text{CP}}| = 2.0$ Hz.

$\text{C}_{22}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_6$ (613.2) Ber. C 43.09 H 10.19 N 9.14 P 10.10

Gef. C 42.87 H 10.37 N 9.69 P 10.45

2,4-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-3-methyl-1-trimethylsilyl-4-(trimethylsilylimino)-1,2 λ^3 ,4 λ^5 -azadiphosphetid (**16**): 2.8 g (10 mmol) **1** und 3.0 g (10 mmol) **12** werden bei Raumtemp. 24 h gerührt. Der entstandene Festkörper wird aus CH_2Cl_2 umkristallisiert: 2.5 g (43%), Schmp. 118°C.

MS: $m/e = 584$, M^+ (10%); 569, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (8%); 350, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{NSiMe}_3)=\text{NSiMe}_2]^+$ (9%); 306, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{NSiMe}_3)\text{CHMe}]^+$ (18%); 291, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{NSiMe}_2)\text{CHMe}]^+$ (100%); 278, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3]^+$ (46%); 263, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_2]^+$ (54%) und weitere Bruchstücke. $-\text{IR}$: 2960 st; 2885 m; 1452 s; 1402 s; 1345 Sch; 1319 st $\nu(\text{P} = \text{N})$; 1270 Sch; 1255 st; 1249 m; 1175 s; 1082 m; 1008 m; 991 m; 955 st; 910 st; 865 Sch; 842 sst, br; 828 Sch; 788 m; 770 Sch; 750 m; 728 m; 685 Sch; 668 m; 649 m; 632 m; 615 cm^{-1} Sch. $-\text{H-NMR}$: $\text{P}^{\text{III}}\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$ $\delta = 0.35$, $^4J_{\text{HP}} = 1.75$ Hz; $\text{N}^+\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 0.30; $\text{P}^{\text{V}}\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ 0.07; $\text{P}^{\text{V}}\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$ 0.32/0.39. $-\text{N}^{13}\text{C-NMR}$: $\text{P}^{\text{III}}\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$ $\delta = 5.3$, $^3J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz; $\text{N}^+\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 2.5, $^3J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_6$ (585.2) Ber. C 41.11 H 10.00 N 9.59 P 10.60

Gef. C 40.24 H 9.67 N 9.34 P 10.13

1,3-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1,3-bis(trimethylsilylimino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphetan (**19**): 12.5 g (45 mmol) **1** werden bei -35°C unter Rühren tropfenweise mit einer auf -35°C gekühlten ätherischen Lösung von Diazomethan versetzt. Es wird noch 1 h bei Raumtemp. nachgerührt und die Lösung auf 10 ml eingeeengt. Bei -20°C kristallisieren 2.6 g (20%) aus, Schmp. 93°C. MS: $m/e = 584$, M^+ (18%); 569, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (45%); 497, $\text{M}^+ - \text{NSiMe}_3$ (9%); 306, $\text{M}^+ -$

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$ (65%); 291, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{NSiMe}_2)\text{C}_2\text{H}_4]^+$ (100%); 263, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_2]^+$ (38%) und weitere Bruchstücke. – IR: 2965 st; 2855 m; 1442 st; 1320 Sch; 1298 sst, br $\nu(\text{P}=\text{N})$; 1255 st; 1245 st; 1078 m; 960 Sch; 934 st; 892 st; 860 Sch; 835 sst, br; 795 Sch; 770 Sch; 742 m; 710 s; 675 m; 648 s; 621 cm^{-1} m. – $^1\text{H-NMR}$: = $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 0.03/-0.02$ (**19a/19b**), $^4J_{\text{HP}}$ (**19a/19b**) = 0.3/0.2 Hz; $-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$ 0.35/0.32 (**19a/19b**), $^4J_{\text{HP}}$ (**19a/19b**) = 0.15/0.25 Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$: = NSiC_3 $\delta = 4.26$; $-\text{N}(\text{SiC}_3)_2$ 3.77.

$\text{C}_{20}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_6$ (585.2) Ber. C 41.11 H 10.00 N 9.59 P 10.60
Gef. C 40.73 H 10.08 N 9.87 P 10.83

1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1-(trimethylsilylimino)- λ^5 -phosphiran (**22**) wurde nach der Vorschrift von Niecke und Flick²³) dargestellt.

MS: Aufgrund der Empfindlichkeit der Substanz konnte kein reproduzierbares Massenspektrum erhalten werden. – IR: 3060 $\nu(\text{CH-Ring})$; 2980 Sch; 2950 sst; 2900 m; 1435 Sch; 1400 Sch; 1360 Sch; 1305 sst, br $\nu(\text{P}=\text{N})$; 1252 sst; 1242 Sch; 1150 s; 1105 s; 1000 sst; 965 st; 950 Sch; 918 st; 891 sst; 840 sst, br; 759 m; 748 st; 713 m; 683 m; 652 s; 621 cm^{-1} s. – $^1\text{H-NMR}$: = $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = -0.03$, $^4J_{\text{HP}} = 0.55$ Hz; $-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$ 0.29. – $^{13}\text{C-NMR}$: = NSiC_3 $\delta = 3.1$, $^3J_{\text{CP}} = 3$ Hz; $-\text{N}(\text{SiC}_3)_2$ 3.7, $^3J_{\text{CP}} = 4$ Hz.

$\text{C}_{11}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_3$ (306.6) Ber. C 43.09 H 10.19 N 9.14 P 10.10
Gef. C 42.90 H 10.20 N 9.25 P 10.00

1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,2-dimethyl-1-trimethylsilylimino- λ^5 -phosphiran (**23**) und *[Bis-(trimethylsilyl)amino]isopropenyl(2-methylenhydrazino)(trimethylsilylimino)phosphoran* (**24**): 9.6 g (30 mmol) **6** werden zu einer im Überschuß vorliegenden etherischen Lösung von Diazomethan bei 0 °C zugetropft. Es wird 1 h bei Raumtemp. nachgerührt und i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen. Durch Kurzweg-Destillation erhält man 6.3 g **23** und **24** im Verhältnis 2 : 1; Sdp. 82–86 °C/0.1 Torr.

MS und IR: Auf die Aufnahme dieser Spektren wurde aufgrund des Vorliegens eines Gemisches verzichtet. – $^1\text{H-NMR}$: = $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = -0.03$ (**23**), 0.08* (**24**); $-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$ 0.31 (**23**), 0.08*/0.29 (**24**) (*breites Signal durch Austauschprozeß); $^4J_{\text{HP}}$ (= $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$) = 0.55 Hz (**23**). – $^{13}\text{C-NMR}$: Multipletts im Bereich von $\delta = 1.7$ bis 4.0.

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1-[[bis(trimethylsilyl)amino]isopropenyl(trimethylsilylimino)phosphoranyl]amino]-3-trimethylsilyl-1,3,2 λ^3 -diazaphosphetid (**25**): Bei dem Versuch, **23** und **24** an einer Spaltrohrkolonne (Fischer HMS 300) bei 80 °C und 0.8 Torr zu trennen, werden aus 5.0 g des Gemisches 0.5 g 2-Methyl-1-propen in der Kühlfalle und **1** im Vorlauf erhalten. Aus dem Rückstand konnten durch Umkristallisation mit CH_2Cl_2 1.9 g **25** gewonnen werden. Schmp. 123–124 °C.

MS: $m/e = 640$, M^+ (1%); 625, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (2%); 524, $[\text{625} - \text{Me}_3\text{SiNCH}_2]^+$ (2%); 362, $\text{M}^+ - (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3$ (5%); 347, $[\text{625} - (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3]^+$ (5%); 279, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NPNSiMe}_3 + \text{H}]^+$ (100%) und weitere Bruchstücke. – $^1\text{H-NMR}$: = $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 0.04^*$; $>\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ 0.14; $-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$ 0.22*/0.30 (P^{V}), 0.26 (P^{III}); (*verbreitert durch beginnenden Austausch); $^4J_{\text{HP}}$ ($>\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$) = 0.8 Hz; $^4J_{\text{HP}}$ ($-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$) = 1.2 Hz (P^{III}).

[Bis(trimethylsilyl)amino]isopropenyl(2-isopropylidenhydrazino)(trimethylsilylimino)phosphoran (**26**): 5.0 g (18 mmol) **1** werden bei 0 °C zu einer im Überschuß vorliegenden etherischen Lösung von 2-Diazopropan (**2**) getropft. Es wird noch 1 h bei Raumtemp. nachgerührt und i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen. Fraktionierende Destillation ergibt 3.0 g (43%), Sdp. 79–80 °C/0.1 Torr.

MS: $m/e = 390$, M^+ (20%); 375, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (46%); 320, $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_2\text{CN}_2$ (7%); 247, $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_2\text{CNNSi}(\text{CH}_3)_3$ (100%) und weitere Bruchstücke. – IR: 3320 $\nu(\text{N-H})$; 3080 s

$\nu_{\text{as}}(\text{=CH}_2)$; 2960 st; 2920 m; 2900 m; 1638 s $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1445 Sch; 1430 m; 1372 Sch; 1363 Sch; 1350 st, br $\nu(\text{P}=\text{N})$; 1250 st; 1158 s; 1070 s; 978 st; 945 Sch; 930 st; 840 sst, br; 810 m; 775 m; 760 m; 750 Sch; 690 m; 675 Sch; 630 m; 620 m; 610 cm^{-1} m. – $^1\text{H-NMR}$: $=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 0.12$; $-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_{0.12/0.23}$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $=\text{NSiC}_3$ $\delta = 3.5^*$; $-\text{N}(\text{SiC}_3)_2$ 1.79/3.5*, $^3J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz; (*Austausch bei 298 K).

$\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{PSi}_3$ (390.7) Ber. C 46.11 H 10.06 N 14.34 P 7.93

Gef. C 46.00 H 9.87 N 14.05 P 7.78

[Bis(trimethylsilyl)amino](2,2-dimethyl-1-methylenpropyl)[2-(1,2,2-trimethylpropyliden)hydrazino](trimethylsilylimino)phosphoran (27): Aus 5.0 g (18 mmol) **1** und 3-Diazo-2,2-dimethylbutan (**5**) entstehen in entsprechender Weise 4.0 g (47%) **27**, Sdp. 118–120°C/0.1 Torr, Schmp. 55–58°C.

MS: $m/e = 474$, M^+ (11%); 459, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (13%); 418, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$ (6%); 362, $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}_2$ (3%); 289, $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{CNNSi}(\text{CH}_3)_3$ (100%) und weitere Bruchstücke. – IR: 3280 s $\nu(\text{N-H})$; 3092 s $\nu_{\text{as}}(\text{=CH}_2)$; 2960 Sch; 2950 m; 2900 s; 2865 s; 1616 s $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1478 s; 1458 s; 1390 Sch; 1368 st $\nu(\text{P}=\text{N})$; 1247 st; 1150 s; 1080 s; 1032 s; 955 Sch; 940 Sch; 930 st; 910 st; 840 sst, br; 772 m; 750 m; 678 s; 668 Sch; 655 s; 620 m; 600 s cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 0.10$; $-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_{0.17/0.21}$; PCC(CH₃)₃ 1.28; PNNCC(CH₃)₃ 1.10. – $^{13}\text{C-NMR}$: $=\text{NSiC}_3$ $\delta = 1.59$, $^3J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz; $-\text{N}(\text{SiC}_3)_2$ 1.66/4.54, $^3J_{\text{CP}} = 1.2/1.9$ Hz; PCCC₃ 30.05, $^3J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz; PNNCCC₃ 28.0.

$\text{C}_{21}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{PSi}_3$ (474.9) Ber. C 53.11 H 10.82 N 11.80 P 6.52

Gef. C 49.76 H 10.68 N 11.86 P 7.09

Literatur

- 1) Untersuchungen an Phosphazenen der KZ 2 und 3, XVII; XVI. Mitteil.: E. Niecke und R. Kröher, Z. Naturforsch. **34b**, 837 (1979).
- 2) Übersicht: E. Niecke und O. J. Scherer, Nachr. Chem. Tech. **23**, 395 (1975).
- 3) E. Niecke, W. Flick, H. G. Schäfer, B. Krebs und G. Henkel, in Vorbereitung. Auszugsweise vorgetragen: E. Niecke und H. G. Schäfer, Inorg. Ring Symposium, Göttingen, August 1978.
- 4) E. Niecke und D. A. Wildbredt, Angew. Chem. **90**, 209 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 199 (1978).
- 5) S. Pohl, E. Niecke und B. Krebs, Angew. Chem. **87**, 284 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 261 (1975); S. Pohl und B. Krebs, Chem. Ber. **110**, 3183 (1977); S. Pohl und E. Niecke, noch unveröffentlicht.
- 6) Über eine Trimethylsilylgruppenwanderung vom Stickstoff zum Kohlenstoff in einem Phosphoran berichteten kürzlich: J. C. Wilburn und R. H. Neilson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 309.
- 7) $^{15}\text{N-NMR}$ -Untersuchungen an Iminophosphoranen belegen mit $\delta = -213$ (1) bzw. -250 (20) (externer Standard H^{15}NO_3) eine höhere Elektronendichte am *tert*-butyl-substituierten Iminstickstoff³.
- 8) E. Niecke und D. A. Wildbredt, noch unveröffentlicht.
- 9) S. Pohl, E. Niecke und H. G. Schäfer, Angew. Chem. **90**, 135 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 136 (1978); vgl. hierzu auch E. Niecke und H. G. Schäfer, Angew. Chem. **89**, 817 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 783 (1977).
- 10) H. Bürger, Organomet. Chem. Rev. Sect. A **3**, 425 (1968).
- 11) E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem. **85**, 586 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 585 (1973).
- 12) W. Sawodny, Z. Anorg. Allg. Chem. **368**, 284 (1969).
- 13) G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. **423**, 242 (1976); **430**, 66 (1977).
- 14) E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem. **86**, 128 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 134 (1974).
- 15) In vergleichbar substituierten Aminodiiminophosphoranen wird $\nu_{\text{as},s}(\text{P}=\text{N})$ um 1180 cm^{-1} beobachtet^{3,12}.

- 16) *E. Breitmaier* und *W. Voelter*, in ¹³C-NMR-Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 17) *L. Libit* und *R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1370 (1974).
- 18) *T. A. Albright*, *M. D. Gordon*, *W. J. Freeman* und *E. E. Schweizer*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6249 (1976), sowie zit. Lit.
- 19) Durch eine Röntgenstrukturanalyse an **6** und **9** soll diese Hypothese überprüft werden.
- 20) *W. McFarlane*, *Proc. Roy. Soc. London, Ser.* **306**, 185 (1968); *J. P. Albrand*, *D. Gagnaire*, *J. Martin* und *J. B. Robert*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 40.
- 21) *C. A. Bushweller* und *J. A. Brunelle*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5949 (1973); *S. I. Featherman*, *S. O. Lee* und *L. D. Quin*, *J. Org. Chem.* **39**, 2899 (1974); *G. A. Gray*, *S. E. Cremer* und *K. L. Marsi*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2109 (1976), sowie zit. Lit.
- 22) Eine Auftrennung durch Sublimation bzw. Umkristallisation konnte nicht erreicht werden.
- 23) *E. Niecke* und *W. Flick*, *Angew. Chem.* **87**, 355 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 363 (1975).
- 24) Dieses wurde anhand seines IR-Spektrums identifiziert; Vergleichsdaten: *Infrared Spectral Data*, A. P. I. **44**, Nr. 23.
- 25) *O. J. Scherer* und *N. Kuhn*, *Chem. Ber.* **107**, 2123 (1974).
- 26) *O. J. Scherer* und *N. Kuhn*, *J. Organomet. Chem.* **82**, C 3 (1974).
- 27) *W. Flick*, Dissertation, Univ. Göttingen 1975.
- 28) *G. M. Kaufman*, *J. A. Smith*, *G. G. Vander Stouw* und *H. Shechter*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 935 (1965).
- 29) *E. A. Werner*, *J. Chem. Soc.* **115**, 1093 (1919).
- 30) *S. D. Andrews*, *A. C. Day*, *P. Raymond* und *M. C. Whiting*, *Org. Synth.* **50**, 27 (1970).

[265/79]