

Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XXIII¹⁾**Aminophosphan- und Aminophosphoran-Rotamere**

Otto J. Scherer^{*a}, Michael Püttmann^a, Carl Krüger^b und
 Gotthelf Wolmershäuser^{a,b}

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern^a,
 Paul-Ehrlich-Str., D-6750 Kaiserslautern, und

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/Ruhr 1

Eingegangen am 23. Oktober 1981

Die Diazaphosphasiletidine **3a–h** lassen sich aus $R_2Si(NCR_3Li)_2$ und $Cl_2PNR^1R^2$ (**1**) sowie aus $R_2Si[NCR_3]_2PCl$ (**2**) und MNR^1R^2 ($R = CH_3$) darstellen. Sie weisen bei Raumtemperatur eine Rotationsbehinderung um die $P-NR^1R^2$ -Bindung auf; **3g** wird als *E/Z*-Rotamerenpaar getrennt und durch NMR- und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Seine kinetisch ermittelten $P-N$ -Rotationsbarrieren ($\Delta G^\ddagger = \text{ca. } 30 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) sind die bislang höchsten bestimmten Werte. Die Umlagerung von **3g(E)** \rightarrow **3g(Z)** ($P-N$ -Rotation, P -Inversion oder beides) ist eine $P-N$ -Rotation, was durch Synthese und NMR-spektroskopische Verfolgung der Umlagerung des Isomergemisches $RCH_2RSi[NCR_3]_2PN(SiR_3)(CR_3)$ (**3i**) ($R = CH_3$, vier Isomere) bewiesen wurde. Die Umsetzung von **3a–h** mit Schwefel, Selen und Methyljodid ergibt **4–6a–h**, die alle unterhalb $0^\circ C$ eine Rotationsbehinderung um die $P-NR^1R^2$ -Bindung aufweisen. **4** und **5** sind für das Studium der Strukturabhängigkeit von 1H -NMR-ASIS-Effekten geeignet. Die unter Konfigurationserhalt ablaufende Oxidation von **3g(E/Z)** ergibt die Isomerenpaare **4g–6g(E/Z)**, die bemerkenswerte Unterschiede in bezug auf ihre Methanolyse- bzw. thermische Stabilität aufweisen. Der Vergleich der ΔG^\ddagger -Werte für die $P-N$ -Rotationsbarriere bei **3–6** zeigt, daß hier vorrangig der sterische Einfluß der exoständigen Aminosubstituenten R^1 , R^2 verantwortlich ist. Aus den *E/Z*-Gleichgewichtslagen der unsymmetrisch substituierten Verbindungen erkennt man, daß auch die beiden Grundzustände der $P-N$ -Rotation stark sterisch, möglicherweise aber auch elektronisch beeinflusst sind.

Element-Organic Amine/Imine Compounds, XXIII¹⁾**Rotamers of Aminophosphanes and Aminophosphoranes**

The diazaphosphasiletidines **3a–h** can be synthesized from $R_2Si(NCR_3Li)_2$ and $Cl_2PNR^1R^2$ (**1**) as well as from $R_2Si[NCR_3]_2PCl$ (**2**) and MNR^1R^2 ($R = CH_3$). At ambient temperature they show hindered rotation about the $P-NR^1R^2$ bond. **3g** is separated as a pair of *E/Z*-rotamers, whose structure has been elucidated by NMR and *X*-ray analyses. The kinetically measured $P-N$ rotation barriers ($\Delta G^\ddagger \approx 30 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) are until now the highest that have been measured. The isomerization of **3g(E)** \rightarrow **3g(Z)** ($P-N$ rotation, P inversion, or both) is a $P-N$ rotation which has been established by the synthesis and the NMR spectroscopically measured rearrangement of $RCH_2RSi[NCR_3]_2PN(SiR_3)(CR_3)$ (**3i**) ($R = CH_3$, four isomers). The interaction of **3a–h** with

^b Röntgenstrukturanalyse.

sulfur, selenium, and methyl iodide gives **4–6a–h**. Below 0°C they all show hindered rotation about the P–NR¹R² bond. **4** and **5** are suitable for the study of the structure dependence of ¹H NMR ASIS effects. The oxidation of **3g(E/Z)** to the isomers **4g–6g(E/Z)** occurs with retention of configuration. These compounds show significant differences with respect to their thermal stability and their reaction with methanol. The comparison of the Δ*G*[‡] values of the P–N rotation barriers of **3–6** shows that the steric influence of the exo-amino substituents R¹ and R² is most important. The *E/Z* equilibrium of the unsymmetrically substituted compounds gives evidence that the two ground states of P–N rotation are mostly influenced sterically, possibly also electronically.

In der Chemie der Aminophosphate wurde erstmals 1967 von *Simonnin* et al.²⁾ bei PhClPN(CH₃)₂ eine durch DNMR-Untersuchungen ermittelte P–N-Rotationsbarriere^{3a)} gefunden. In der Folgezeit galt das bevorzugte Interesse der Frage, welchen Einfluß die Reste R → R³ auf die Höhe der Rotationsbarriere bei Aminophosphanen des Typs RR¹N–PR²R³ ausüben³⁾. *Cowley* et al.^{3e)} ordneten der zum nichtbindenden Elektronenpaar des Phosphors ekliptisch angeordneten Gruppe die NMR-spektroskopisch gefundene(n) größere(n) Kopplungskonstante(n) zu. 1970 fanden wir, daß die sterisch sehr anspruchsvollen Aminoarsane (Me₃C)₂As–N(MMe₃)(M'Me₃), M = Si, M' = Ge, bei Raumtemperatur in Form eines Rotamerenpaares vorliegen⁴⁾, was später auch bei (F₃C)₂P–N(CMe₃)(SiMe₃) beobachtet wurde^{3m)}. DNMR-Untersuchungen bei cyclischen Aminophosphan-Derivaten wurden bevorzugt an den λ³,λ³-Diazadiphosphetiden⁵⁾ des Typs [R₂N–PN–R]₂ sowie an verwandten R₂N-substituierten Diazaphospholanen⁶⁾ durchgeführt. Weniger intensiv untersucht wurden dagegen die durch Oxidation mit Sauerstoff oder Schwefel erhältlichen Aminophosphorane⁷⁾. Bei S[CH₂]₃SP(S)NRR' läßt sich für R = tBu, R' = iPr bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch das Vorliegen eines Rotamerenpaares nachweisen⁸⁾. Eine Trennung von Rotameren wurde weder bei den drei- sowie fünfbindigen (σ⁴)Phosphor-Stickstoff-Verbindungen noch bei Aminoarsanen beschrieben.

Aminodichlorphosphate (1)

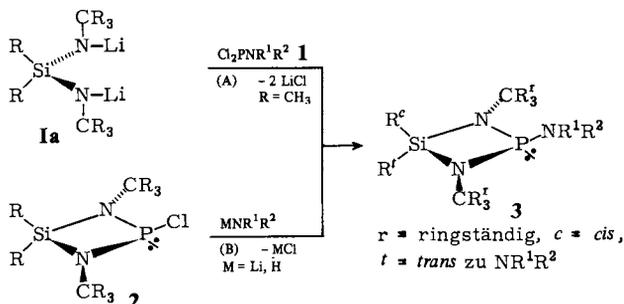
Die NMR-Daten der aus PCl₃ und LiNR¹R² dargestellten Aminodichlorphosphate (**1**) (R¹, R² siehe Formelbild Substanzklasse **3**) sind für **1d, f, g** (Verbindungen, die bis –80°C eine meßbare P–N-Rotation aufweisen) in Tab. 1 zusammengestellt.

Die bei **1g** geringfügige Abweichung des Δ*G*[‡]-Wertes vom Literaturwert^{3m)} (12.8 kcal/mol) ist darauf zurückzuführen, daß aufgrund der etwas höheren Population des *Z*-Rotameren (55%) Δ*G*_{*EZ*}[‡] und Δ*G*_{*ZE*}[‡] berechenbar sind⁹⁾. Im Gegensatz zur Literatur^{3m)} beobachten wir beim Zerfall von Cl₂PN(CMe₃)(SiMe₃) (**1g**) ausschließlich Bildung von [CIPN(CMe₃)₂]¹⁰⁾. Die relativen Populationen der *E-Z*-Rotameren **1d** und **1g** zeigen, daß jeweils die Gruppe mit der größeren Raumerfüllung (SiMe₃ ≅ CMe₃ > CHMe₂) bevorzugt die sterisch weniger gehinderte *syn*-Position einnimmt (Formelbild S. 2079), was auf eine vorwiegend sterische Beeinflussung des Grundzustandes hinweist. Die Δ*G*[‡]-Werte zeigen, daß der Übergangszustand der P–N-Rotation sowohl sterisch (Abfall: **1f** → **1d**) als auch möglicherweise elektronisch (Abfall: **1f** → **1g**) beeinflussbar ist. Die Ähnlichkeit der Δ*G*-Beiträge von Trimethylsilyl- und Isopropylgruppe zeigt der

Vergleich von **1g** mit **1d** (vgl. dazu Lit.¹¹). Für **1c** läßt sich eine Barriere von < 10 kcal/mol abschätzen. Die *syn-anti*-Zuordnungen in den Tieftemperaturspektren konnten aufgrund der bekannten Konformationsabhängigkeit der ³¹P-Kopplungen (vgl. dazu Rotamerenpaar **3g(E/Z)**) eindeutig getroffen werden. *syn*-⁴J_{PH} der Isopropylgruppe kann meist nicht aufgelöst werden; seine Zuordnung erfolgt durch Korrelation zum Methinproton (selektive ¹H-Homoentkopplung). Die bei **1d** ermittelten entgegengesetzten Vorzeichen für *syn*- und *anti*-²J_{PC} sind in Einklang mit der Literatur³¹). Die *E/Z*-Zuordnung der ³¹P-NMR-Signale von **1g** erfolgte durch Intensitätsvergleich (¹H-NMR). Für das *Z*-Rotamere von **1d** weisen die DNMR-Untersuchungen (¹H, ¹³C, ³¹P) darauf hin, daß bei tiefer Temperatur die *anti*-ständige Isopropylgruppe zusätzlich eine C – N-Rotationsbehinderung aufweist.

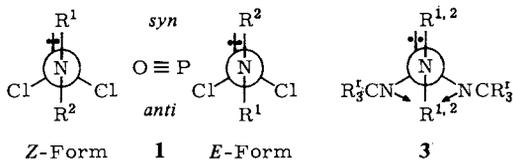
2-Amino-1,3,2λ³,4-diazaphosphasiletidine (3)

Diazaphosphasiletidine der Zusammensetzung R₂Si[NR'¹]₂PR'' sind im Gegensatz zu den λ³,λ³-Diazadiphosphetiden^{5c} nur vereinzelt beschrieben¹²). Zu Ihrer Synthese wurden die im Prinzip bekannten Wege (A)^{12a}) und (B)^{12d}) eingeschlagen.



3	R ¹	R ²	Weg
a	CH ₃	CH ₃	B (M = H)
b	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	B (M = Li)
c	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	A
d	C(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	A
e	Si(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	A, B (M = Li)

	R ¹	R ²	Weg
f	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	B (M = Li)
g(Z)	Si(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	A, B (M = Li)
g(E)	Si(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	A
h	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	B (M = Li)



Z-Form: P-N-Torsionswinkel Θ zwischen "freiem" Elektronenpaar am P-Atom und N-Substituent höherer Präferenz $\cong 0^\circ$, E-Form: $\Theta \cong 180^\circ$

Aufgrund der kinetischen Bevorzugung des thermodynamisch instabileren **3g(E)**-Rotameren erweist sich Weg (A) hierfür als ausschließliche, für die meisten anderen unsymmetrisch substituierten Derivate als bevorzugte Methode der Wahl. Wegen der In-

stabilität (Me_3SiCl -Abspaltung) von **1** sowie deren Bifunktionalität tritt hier vor allem bei Reaktionstemperaturen $>0^\circ\text{C}$ verstärkt die Bildung von Nebenprodukten (vermutlich Oligomere bzw. Polymere, vgl. Lit. ^{12a)}) auf. (**B**) ergibt dagegen bei Raumtemperatur kaum Nebenprodukte. Mit Ausnahme von **3b** sind **3a–h** bei Raumtemperatur farblose, oxidations- und hydrolyseempfindliche Kristalle. Im Gegensatz zu den anderen Derivaten zersetzt sich kristallines **3h** (Raumtemp., verschlossener Kolben) innerhalb einiger Monate unter Zerfließen zu einem komplexen Substanzgemisch.

DNMR-Untersuchungen

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **3a–h** zeigen mehrere relativ lagekonstante Signale. Die pyramidale Konfiguration am Phosphor verursacht eine *cis-trans*-Nichtäquivalenz (Formelbild **3**) der beiden Methylgruppen am Ringsiliciumatom (R^c , R'), die im ^1H -NMR-Spektrum zum Auftreten zweier Singulets (bei **3g(E)** zufällige Äquivalenz) führt (eine denkbare $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplung als Ursache hierfür konnte zweifelsfrei ausgeschlossen werden). Eine *cis-trans*-Zuordnung der beiden ^1H -NMR-Resonanzen (Tab. 2) wurde im Gegensatz zu den entsprechenden ^{13}C -NMR-Signalen (Tab. 3) nicht getroffen. Ihre in einigen Fällen unter optimalen Bedingungen zu beobachtende Feinaufspaltung von ca. 0.4 Hz ist auf eine $^4J(\text{H}^c\text{H}')$ -Kopplung zurückzuführen (^{31}P -Entkopplung ergibt keine Veränderung). Das zu erwartende A_3X_3 - (2 Quartetts) bzw. A_3B_3 -System wurde nicht näher untersucht.

Im Gegensatz zu den ^1H -NMR-Spektren spalten bei **3a–h** die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der Ring- $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppen durch P-Kopplung in Dubletts auf. Dies ist beim R_2Si -Teil nur bei dem zu tieferem Feld verschobenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-CH}_3$ -Signal zu beobachten, dem in Analogie zur Literatur ^{3i, 13a–c)} die *trans*-Anordnung (ist „*cis*“ zum freien Elektronenpaar des Phosphors) zugeordnet wird. Bei temperaturabhängigen Messungen (^1H , ^{13}C) zeigen die Signale dieser Gruppen für die am *exo-N* symmetrisch substituierten Verbindungen unwesentliche Veränderungen. Dies weist auf eine relativ inversionsstabile Phosphorpyramide (zwei Signale für $\text{R}^{c/t}$) und eine auch im „eingefrorenen“ Zustand vorhandene Spiegelebene hin (ein Signal für CR_3).

Derivate mit symmetrischer Aminosubstitution (**3a, c, f, h**)

Die exoständigen Reste ($\text{R}^1 = \text{R}^2$) ergeben in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren unterhalb 0°C zwei verschiedene Signale. Die Äquivalenz beider CR_3 -Gruppen beweist die im Formelbild für **3** angegebene Konformation. In Analogie zur Literatur ^{3e)} (vgl. dazu auch das getrennte Rotamerenpaar **3g(E/Z)**) wird die größere der beiden $^{31}\text{PNR}^{1,2}$ -Kopplungen der zum „freien“ Elektronenpaar des Phosphors *syn*-ständigen Gruppe zugeordnet. Zuordnung von δCH_1^1 und δCH_2^2 (Tab. 2) sowie δNC^1 und δNC^2 (Tab. 3) erfolgte für **3c** durch selektive ^1H -Entkopplung (ΔG^* -Werte Tab. 16).

Derivate mit unsymmetrischer Aminosubstitution (**3b, d, e, g**)

a) Rotamerenpaar **3g(E/Z)**

Nur im Falle von **3g** gelang erstmals die Trennung und vollständige Charakterisierung eines Aminophosphan-Rotamerenpaares ¹⁴⁾ (Tab. 2, 3).

Tab. 2. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der 2-Amino-1,3,2,4-diazaphosphasiletidine **3a** – **h** (H = Hochtemperatur-Spektrum, T = Tieftemperatur-Spektrum)^{b)}

Nr.	R ¹	R ²	Rot(°)	¹ H ^{a)}										³¹ P ^{b)}					
				T(K)	δ CH ¹	δ CH ²	δ CH ³	δ CH ³ ¹	δ CH ³ ²	δ CH ³ ³	δ CH ³ ⁴	δ CH ³ ⁵	δ CH ³ ⁶	c/t	3J _{PH} ¹	3J _{PH} ²	4J _{PH} ¹	4J _{PH} ²	T(K)
3a	CH ₃	CH ₃	T	203				2.68(d)	2.40(d)	0.35(s)	0.30(s)	±12.1 ± 2.5						293	127.8
==			H	373				2.55(d)		0.37(s)	0.34(s)	7.3							
3b	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	Z (90)	223	3.93(dsept)	1.04(d)	2.34(d)	0.34(s)	0.32(s)	±10.6 ± 2.5								213	126.2 ^{c)}
==			E (10)	223	4.15(dsept)	1.06(d)	2.56(d)	0.35(s)	0.28(s)	± 1.8 ± 13.3								213	125.5 ^{d)}
			H	373	3.90(dsept)	1.10(d)	2.43(d)	0.38(s)	0.35(s)	8.6	4.1							373	128.5
3c	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	T	203	3.32	4.25	1.38(d)	1.14(d)	0.38(s)	0.32(s)	14.2	2.4						293	117.8
==			e)	423 ^{f)}	(dsept)		1.29(d)		0.44(s)	0.32(s)									
3d	C(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	Z (80)	273	(dsept)4.44	1.47(d)	1.41(d)	0.39(s)	0.32(s)	1.2	2.9							213	118.1
==			E (20)	273	(dsept)3.25	1.44(s)	1.51(dd)	0.38(s)	0.26(s)	18.8								213	119.0 ^{g)}
			H	448 ^{f)}	(br)4.42	1.49(d)	1.41(d)	0.43(s)	0.31(s)		2.0							293	120.9
3e	Si(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	Z(>95)	293	(dsept)4.33	0.41(d)	1.31(d)	0.39(s)	0.33(s)	6.0	2.9							293	120.9
3f	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	T	308			1.65(d)	1.73(s)	0.39(s)	0.28(s)	1.9							293	133.1
3g	Si(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	Z(>99)	293	0.48(d)	1.59(s)	0.35(s)	0.28(s)		3.9								293	125.4 ^{h)}
==			E(>99)	293	0.50(s)	1.53(d)	0.34(s)	0.34(s)			1.1							293	142.2
3h	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	T	308			0.43(d)	0.45(s)	0.36(s)	0.35(s)	3.2							293	137.3

a) **3a** – **d** in [D₆]Toluol, **3e** – **h** in [D₆]Benzol. – b) **3a** und **g** in [D₆]Benzol, Rest in [D₆]Toluol. – c) Bei ¹H-Kopplung d, ³J_{PH} = 10.0 Hz. – d) Bei ¹H-Kopplung e, ³J_{PH} = 12.7 Hz. – e) Hochtemp.-Spektrum nicht erreicht. – f) Cyclosilan (C₉D₁₈H₆Si₃) als Lösungsmittel. – g) Bei ¹H-Kopplung d, ³J_{PH} = 18.5 Hz. – h) ²J_{PNSi} = 33.7 Hz aus ²⁹Si-Satelliten bei – 70 °C. – i) δ(CH₃)^r ergibt mit Ausnahme von **3b** (H; d, ⁴J_{PH}^r = 0.6 Hz) immer ein Singulett im Bereich von 1.14 – 1.31 ppm.

Tab. 3. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten^{a)} der 2-Amino-1,3,2,4-diazaphosphasiletidine **3a-h**
(H = Hochtemperatur-Spektrum, T = Tieftemperatur-Spektrum)^{b)}

Nr.	Rot(%)	T(K)	δNC^1	δNC^2	δNMC^1	δNMC^2	$\delta \text{Si}^{\text{C}}$	$\delta \text{Si}^{\text{C}}$	$^2 J_{\text{PC}^1}$	$^2 J_{\text{PC}^2}$	$^3 J_{\text{PC}^1}$	$^3 J_{\text{PC}^2}$	$^2 J_{\text{PC}^r}$	$^3 J_{\text{PC}^r}$	$^3 J_{\text{PC}^t}$
3a	T	243	38.0(d)	30.6(d)			5.4(s)	7.5(d)	± 48.2	∓ 8.9			11.8	5.9	4.9
	H	433 ^{b)}		34.5(d)			5.7(s)	7.6(d)	20.7				11.8	7.9	3.9
3b	Z (90)	213	49.3(d)	21.1(d)	21.5(d)		5.6(s)	7.1(d)	± 53.2	∓ 8.9	3.0		10.8	5.9	4.9
	E (10)	213	40.0(d)	28.3(d)	c)		5.3(s)	7.5(d)	∓ 8.9	± 50.2			c)	c)	3.9
	H	433 ^{b)}	48.6(d)	23.4(d)	21.7(d)		5.8(s)	7.3(d)	37.4	2.0	5.9		11.8	7.9	4.9
3c	T	293	46.5(d)	41.5(d)	26.9(d)		6.3(s)	7.7(d)	35.4	7.3	12.2		13.4	6.1	4.9
	d)	463 ^{b)}		44.6(br)	25.5(br)		6.5(s)	8.1(d)					13.4	7.0	4.9
3d	Z (80)	293	57.7(d)	42.5(d)	34.2(d)		6.3(s)	8.0(d)	26.6	6.9	16.7		14.8	5.9	4.9
	E (20)	293	61.2(d)	48.9(d)	29.8(d)		6.3(s)	6.7(d)	15.8	38.4	2.0	21.7	11.8	4.9	4.9
	Z(>95)	293		40.9(s)	4.9(d)		5.9(s)	7.5(d)		15.8			13.8	5.9	5.0
3f	T	293	62.4(d)	60.0(d)	36.7(d)		6.2(s)	6.6(d)	36.3	14.8	23.1		16.5	4.9	3.3
	Z(>99)	293		60.3(d)	7.5(d)		6.3(d) ^{e)}	6.7(d)		3.7	22.6	2.3	14.7	5.9	4.8
3g	E(>99)	293		57.2(d)	7.3(d)		6.2(s)	7.6(d)		33.1	0.6	18.9	13.6	5.7	5.1
	T	293		5.1(d)	5.9(s)		6.4(s)	7.7(d)		17.1			14.6	6.1	4.9

a) Mit Ausnahme von **3g**(Z,E, hier [D₆]Benzol) in [D₆]Toluol. — b) In Naphthalin. — c) Wahrscheinlich von den Signalen des höher populierten Rotameren überdeckt. — d) Hochtemp.-Spektrum nicht erreicht. — e) $^3 J_{\text{PN}^{\text{Si}^{\text{C}}}\text{C}^{\text{C}}}$ = 0.5 Hz. — f) $\delta(\text{NC}^r)$ ist für alle Verbindungen im Bereich von 49.8–51.6, $\delta(\text{CH}_3)^f$ im Bereich von 32.2–33.0 ppm jeweils ein Dublett (Ausnahme **3b**(E)^{e)}).



3g (Z-Form)

3g (E-Form)

Erhitzt man die beiden reinen Rotameren ca. 2 h auf 140 °C, stellt sich bei beiden das Gleichgewichtsverhältnis von $E:Z = 12:88$ ein (dieses wurde aus den relativen Intensitäten der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der exoständigen $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppen, δCH_3^2 in Tab. 2, bestimmt). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum spaltet jeweils das Signal der zum „freien“ Elektronenpaar des Phosphors *syn*-ständigen (ekliptisch) Gruppe in ein Dublett auf. ($E: {}^4J_{\text{PH}^2} = 1.1$; $Z: {}^4J_{\text{PH}^1} = 3.9$ Hz.) Da die Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des E/Z -Gleichgewichtsgemisches in Cyclosilan (Tab. 2) bis 200 °C weder Koaleszenz der *exo*- $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - noch der Ringmethylsignale zeigen, kann die DNMR-Methode hier keine Antwort auf die Frage, ob die E/Z -Isomerisierung durch P – N-Rotation oder P-Inversion erfolgt, geben (vgl. dazu S. 2087). In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Tab. 3) zeigen die Kohlenstoffresonanzen der *exo*-Substituenten in *syn*-Stellung große, in *anti*-Stellung kleine ^{31}P -Kopplungen. ${}^3J_{\text{PNSiC}}$ geht dabei von 22.6 auf 0.6, ${}^2J_{\text{PNC}}$ von 33.1 auf 3.7 und ${}^3J_{\text{PNCC}}$ von 18.9 auf 2.3 Hz zurück. Der unter Berücksichtigung des Vorzeichenwechsels errechenbare Mittelwert für ${}^2J_{\text{PNC}}$ von 14.7 Hz stimmt recht gut mit den ${}^2J_{\text{PNC}}$ -Kopplungen der Ring- $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppen (${}^2J_{\text{PCr}} = 13.6$ bzw. 14.7) überein, worin deren mittlere Position zwischen *syn*- und *anti*-Stellung zum Ausdruck kommt (vgl. dazu Lit.³⁰⁾). Beim Wechsel von der *E*- zur *Z*-Form wird nur eines der beiden Ringmethylkohlenstoffsignale um 0.9 ppm tieffeldverschoben. Da dieses gleichzeitig die größere ${}^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung (${}^3J_{\text{PCr}} = 0$) aufweist, die erfahrungsgemäß sehr stark auf die räumliche Entfernung zum nichtbindenden Elektronenpaar des Phosphors „anspricht“, soll es versuchsweise der *trans*-Stellung (${}^3J_{\text{PCr}}$) zugeordnet werden.

b) Kristallstrukturanalyse

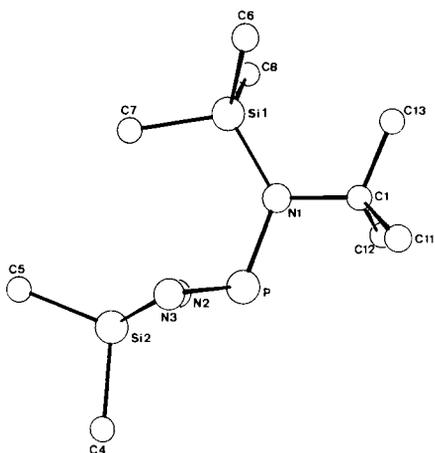
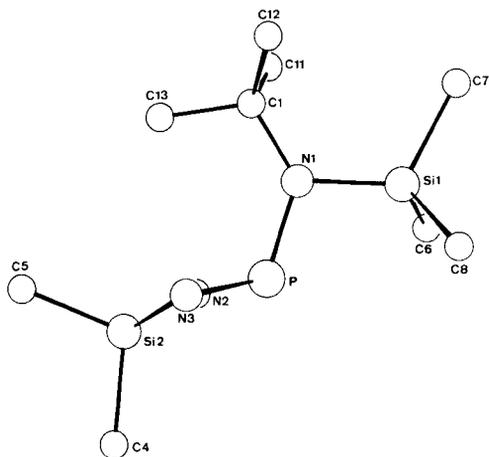
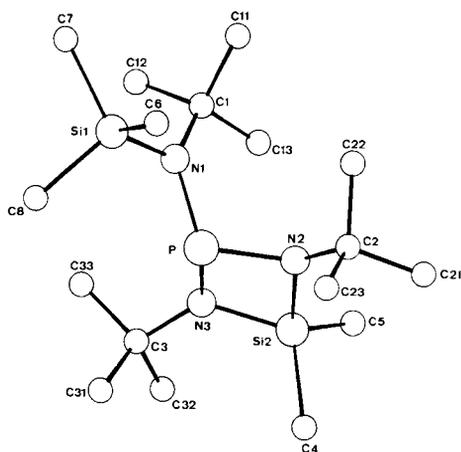
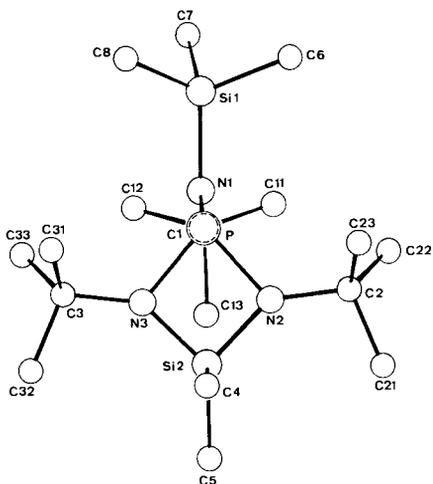
Die Details der Bestimmungen finden sich im experimentellen Teil, Abb. 1 – 4 geben die Molekülstrukturen wieder, Tab. 4 enthält die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel.

Abb. 1 und 2 zeigt beide Rotameren aus der Seitenansicht (Projektion Ring-N → Ring-N, wobei die Ring-*tert*-Butylgruppen der Übersichtlichkeit halber weggelassen sind). Aus Abb. 4 (Projektion P → *exo*-tBu) wird die sterische Natur der hier vorliegenden P – N-Rotationsbarriere deutlich, da jeweils der *anti*-ständige Substituent zwischen den Ring-*tert*-Butylgruppen „eingeklemmt“ ist.

Beide Moleküle besitzen angenähert C_s -Symmetrie (Papierenebene in Abb. 1 und 2), wobei die Atome Si1, C1, N1, P, Si2, C4 und C5, in größerer Näherung auch C7 und C13, in der Symmetrieebene liegen (Abb. 4). Das exocyclische N-Atom (N1) ist völlig planar.

Der Vergleich der beiden Rotameren anhand von Abb. 1 und 2 zeigt, daß jeweils der „*syn*-Winkel“, also im *E*-Rotameren (Abb. 1) der P – N1 – C1-, im *Z*-Rotameren (Abb. 2) der P – N1 – Si1-Winkel, auf 111.7 bzw. 106.2° verengt, der „*anti*-Winkel“ dagegen auf 128.2 (P – N1 – Si1/3g(*E*)) bzw. 130.4° (P – N1 – C1/3g(*Z*)) aufgeweitet wird. Der Winkel C1 – N1 – Si1 nimmt von der *E*- zur *Z*-Form lediglich um 3° zu. Interessant ist, daß die Phosphorwinkel N1 – P – N3 bzw. N1 – P – N2 mit ca. 110° in beiden Rotameren gleich sind (geringfügig größere Abweichung in N1 – P – N2 der *Z*-Form). Der Ringknick zwischen der SiN₂- und der N₂P-Ringhälfte ist in der *E*-Form mit 22° etwas stärker ausgeprägt als in der *Z*-Form mit 17°. Die Ring-*tert*-Butylgrup-

pen (in Abb. 1 und 2 weggelassen) sind ebenfalls leicht von der Aminogruppe weggeknickt. Sämtliche anderen Bindungswinkel und Atomabstände (Tab. 4) liegen in den zu erwartenden Bereichen⁵⁾, wobei kein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Rotameren festzustellen ist.

Abb. 1. Seitenansicht des Rotameren **3g(E)**Abb. 2. Seitenansicht des Rotameren **3g(Z)**Abb. 3. Molekülstruktur von **3g(Z)** mit AtomnumerierungAbb. 4. Draufsicht von **3g(Z)**

Die Frage nach dem Grund für die größere Stabilität des Z-Rotameren kann somit aus den Kristallstrukturdaten nicht eindeutig beantwortet werden, zumal für die geringen beschriebenen Unterschiede beider Formen auch Packungseffekte verantwortlich

gemacht werden können. Der besonders kleine P–N1–Si1-Winkel im Z-Rotameren könnte auf eine denkbare Wechselwirkung zwischen dem nichtbindenden Elektronenpaar des Phosphors und dem Si1-Atom hinweisen (vgl. dazu z. B. auch Lit.^{13a)}). Die leichte Aufweitung des Si1–N1–C1-Winkels beim Übergang von der E- zur Z-Form spricht dafür, daß die Verkleinerung des „syn-Winkels“ in der Z-Form nicht durch zunehmenden sterischen Druck innerhalb der exo-Aminogruppe hervorgerufen wird. Eine starke transannulare Wechselwirkung der jeweils *anti*-ständigen exo-N-Gruppe mit Ringmethyl- oder -*tert*-Butylgruppen läßt sich aufgrund der entsprechenden C–C-Abstände (z. B. bei **3g(Z)** (Abb. 4): C11–C22 = 3.76, C13–C5 = 3.69, C12–C33 = 3.78 Å), die alle oberhalb 3.50 Å liegen (auch bei **3g(E)**; siehe dagegen Lit.¹⁵⁾), zumindest im Kristall ausschließen (vgl. dazu in Abb. 4 die Abstände innerhalb der exo-N-Gruppe mit 3.25 – 3.45 Å; z. B. bei **3g(Z)**: C7–C12 = 3.39, C7–C11 = 3.45 Å; bei **3g(E)** sind die entsprechenden Abstände 3.25 bzw. 3.33 Å). In Lösung, Schmelze oder Gaszustand – dort wurde die Lage des E/Z-Gleichgewichts bestimmt – ist jedoch eine Fluktuation (z. B. Ringinversion) des Moleküls und damit ein störendes Nahekommen transannularer Gruppen denkbar.

Tab. 4. Wichtigste Atomabstände [Å] und Winkel [°] bei **3g(E/Z)**

Abstand	E-Form	Z-Form	Winkel	E-Form	Z-Form
Si1-N1	1.760(3)	1.780(4)	Si1-N1-C1	120.1(2)	123.1(3)
Si1-C6	1.866(6)	1.866(7)	P-N1-C1	111.7(2)	130.4(3)
Si1-C7	1.847(5)	1.871(6)	P-N1-Si1	128.2(1)	106.2(2)
Si1-C8	1.862(7)	1.865(7)	N1-P-N2	110.3(1)	113.1(2)
Si2-N2	1.730(3)	1.729(4)	N1-P-N3	109.9(1)	110.5(2)
Si2-N3	1.731(3)	1.734(4)	N2-P-N3	82.8(1)	83.1(2)
Si2-C4	1.869(6)	1.890(6)	N2-Si2-N3	83.4(1)	83.8(2)
Si2-C5	1.852(4)	1.865(6)	Si2-N2-P	94.6(1)	95.1(2)
P-N1	1.721(2)	1.712(4)	Si2-N3-P	94.5(1)	95.1(2)
P-N2	1.740(3)	1.746(4)	P-N2-C2	125.2(2)	125.6(3)
P-N3	1.741(3)	1.739(4)	P-N3-C3	125.8(2)	124.9(3)
N1-C1	1.531(4)	1.516(6)	Si2-N2-C2	130.1(2)	130.9(3)
N2-C2	1.479(5)	1.480(6)	Si2-N3-C3	131.6(2)	130.9(3)
N3-C3	1.483(5)	1.489(7)	N2-Si2-C4	114.4(2)	115.0(2)
			N3-Si2-C4	114.2(2)	114.6(2)
			N2-Si2-C5	118.9(2)	117.9(2)
			N3-Si2-C5	119.2(2)	117.7(2)
			C4-Si2-C5	106.0(2)	106.8(3)

c) Rotamere 3b, d, e

Bei **3e** konnte sowohl nach Syntheseweg A als auch nach B immer nur das *Z*-Rotamere (Tab. 2, 3) isoliert werden. Auch bei einem Ansatz, der durchwegs unter -20°C durchgeführt, aufgearbeitet und ^1H - sowie ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen wurde, konnte nach keiner der beiden Methoden ein Hinweis für die Bildung der *E*-Form gefunden werden (Konformationszuordnung siehe Tab. 2, 3). Im Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektrum ist bis 160°C keine Veränderung (z. B. der Kopplungen) festzustellen. Da auch längere thermische Belastung (z. B. Destillation) keine nachweisbaren Anteile des *E*-Rotameren erzeugt, muß angenommen werden, daß der energetische Unterschied zwischen beiden Formen so groß ist, daß der Gleichgewichtsanteil des *E*-Rotameren unterhalb der NMR-Nachweisgrenze ($<5\%$) liegt. Die Verschiebung der relativen Gleichgewichtspopulationen erscheint im Hinblick auf die Verhältnisse **3g**(*Z*:*E* = 8:1), **3d**(4:1) und **3e**(>20 :1) plausibel, da sich möglicherweise die Trimethylsilylgruppe in der *syn*-Stellung am besten stabilisiert.

Nach Syntheseweg A entstehen die Rotameren des Vierringes **3d** bei -20°C im Verhältnis *Z*:*E* \approx 4:1 (^1H -NMR). Eine Trennung von **3d** (dargestellt bei -20°C nach Weg A) gelang bislang nicht (selbst bei einer Abkühlrate von $0.03^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ ergaben die farblosen Kristallflockchen im ^1H -NMR-Spektrum das gleiche Rotamerenverhältnis wie das Rohprodukt bzw. das Sublimat). Das Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektrum ergibt keinen Hinweis auf eine Änderung der relativen Rotamerenpopulationen (*E*:*Z* \approx 1:4, meßbar bis ca. 100°C ; Koaleszenztemperatur $> 130^{\circ}\text{C}$). Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale (Tab. 2) wurde aufgrund der Kopplungs- und Intensitätsverhältnisse (vgl. mit ^{31}P -NMR) sowie selektiver ^1H -Homoentkopplung (Methin-Methyl-Zuordnung bei Isopropyl) getroffen. Ausnahmsweise ist sogar eine Kopplung $^4J_{\text{PH}}$ der *syn*-ständigen Isopropylgruppe im *E*-Rotameren von 0.6 Hz auflösbar. Die Methyl-, Methin- und *tert*-C-Zuordnung ist durch das ^1H -gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum abgesichert.

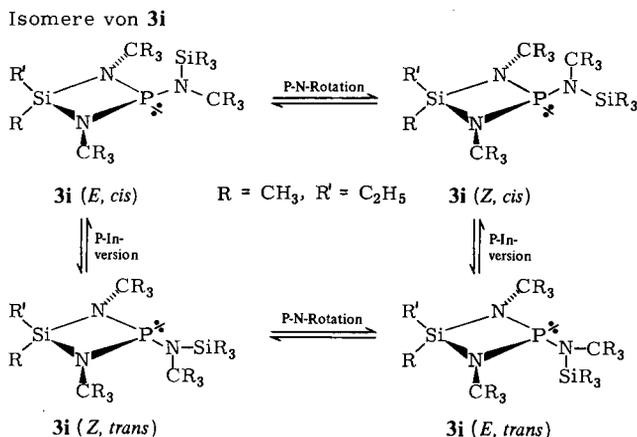
Das nach Weg B dargestellte **3b** ist als einziger Vertreter dieser Substanzklasse bei Raumtemperatur flüssig (Schmp. ca. -3°C). Die NMR-Daten (Tab. 2, 3) ergeben, daß in Lösung ein Rotamerengleichgewicht existiert, das unterhalb -30°C aus 10% *E*- und 90% *Z*-Form besteht. Im ^1H -gekoppelten Tieftemperatur- ^{31}P -Spektrum lassen sich beide Formen anhand der *syn*-ständigen Gruppen identifizieren. Die *E*-Form erscheint aufgrund der Kopplung des ^{31}P -Kerns mit der *syn*-ständigen CH_3 -Gruppe als Quartett, die *Z*-Form ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe *syn*-ständig) als Dublett. Mit den Hochtemperatur- und Tieftemperaturwerten für $^3J_{\text{PNCH}}$ und $^2J_{\text{PNC}}$ der beiden *exo*-Gruppen (*syn*- $^2J_{\text{PNC}}$ liegt in beiden Fällen über 50 Hz! Tab. 3) läßt sich unter Berücksichtigung des Vorzeichenwechsels bei $^2J_{\text{PNC}}$ ein Hochtemperatur-Rotamerenverhältnis von *E*:*Z* \approx 20:80 berechnen (siehe exp. Teil), was darauf hinweist, daß sich das *E*/*Z*-Gleichgewicht bei höheren Temperaturen etwas zugunsten der *E*-Form verschiebt.

Die ^{31}P -NMR-Daten (Tab. 2) der Substanzklasse **3** lassen folgenden Trend erkennen: Von **3a** \rightarrow **3c** beobachtet man eine Hochfeldverschiebung von ca. 10 ppm, die möglicherweise auf einen zunehmenden +I-Effekt der exoständigen Substituenten zurückgeführt werden kann. Von **3d** ab bis **3h** (sterisch stärker gehindert) tritt auch eine Verschiebung zu tieferem Feld auf (vgl. dazu Abb. 9). Bemerkenswert ist der große Unter-

schied beim getrennten Rotamerenpaar **3g**. Die Hochfeldverschiebung von ca. 17 ppm beim thermodynamisch stabileren *Z*-Rotameren ist vielleicht auf die bereits bei der Diskussion der Kristallstrukturanalyse angedeutete denkbare teilweise Erhöhung der Phosphorkoordination durch eine Wechselwirkung des Si-Atoms mit dem nichtbindenden Elektronenpaar des Phosphors zurückzuführen, zumal wenn man den kaum merklichen Unterschied (ca. 1 ppm) bei den nichtsilylierten Rotamerenpaaren **3b** und **d** zum Vergleich heranzieht.

Rotation-Inversions-Problematik

Als Mechanismus für die *E/Z*-Isomerisierung bei **3** kann eine P-Inversion, eine P-N-Rotation oder ein paralleles Ablaufen beider Prozesse in Frage kommen (vgl. anschließendes Formelbild). Aufgrund diskreter *cis-trans*-Me₂Si-Signale (¹H) kann für **3a** → **d** eine schnelle P-Inversion ausgeschlossen werden. Bei **3g**(*E, Z*) wären jedoch Temperaturen von über 300 °C ($\Delta G^* > 30$ kcal/mol) zur Aufnahme eines Hochtemperatur-Spektrums erforderlich. Um zu einer prinzipiellen Unterscheidung von Rotation und Inversion zu gelangen, wurde bei **3g** eine CH₃-Gruppe am Ringsiliciumatom durch eine C₂H₅-Gruppe ersetzt (siehe exp. Teil). Da bei **3i** nun jedes Rotamere ein *cis*- und *trans*-Isomeres besitzt, sind insgesamt vier Isomere denkbar, die sich theoretisch durch P-N-Rotation oder P-Inversion ineinander überführen lassen.



Wengleich eine Trennung der vier Isomeren bislang noch nicht gelang, so konnten sie doch NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert werden (Tab. 5, 6).

Das ³¹P-NMR-Spektrum des nach Weg A [R(RCH₂)Si(NCR₃)₂] + Cl₂PN(CR₃)(SiR₃), R = CH₃] erhaltenen Rohproduktes zeigt bei -60 °C (zur Verringerung der Signalthalbwertsbreiten) zwei Signalaare (Abb. 5a) im Intensitätsverhältnis 51:31 (141 bis 142 ppm) bzw. 5:13 (≈125.5 ppm), die in Analogie zu **3g**(*E/Z*) der *E*- bzw. *Z*-Form zugeordnet werden müssen. Zu Aussagen über die *cis-trans*-Zuordnung innerhalb eines Signalaares und den Umlagerungsmechanismus gelangt man durch die thermische Umlagerung des Rohproduktes. Die dabei zu beobachtende Veränderung der ³¹P- und

^{13}C -NMR-Signale ist in Abb. 5a–f aufgezeigt. ^{31}P -NMR-Spektren: Nach 7 Stunden Erwärmen auf $80-85^\circ\text{C}$ gehen die relativen Signalintensitäten des Paares bei 141 bis 142 ppm (*E*-Isomere) zurück, während das Paar bei 125.5 ppm (*Z*-Isomere) an Intensität gewinnt. Dabei sind Veränderungen der jeweils hochfeldverschobenen Signale innerhalb eines Paares wesentlich größer als die der beiden anderen (Abb. 5b). Nach 10 Tagen Erwärmen des Rohproduktes auf $80-85^\circ\text{C}$ beobachtet man das gleiche Signalintensitätsverhältnis wie bei 16 h/ 140°C oder 40 h/ 180°C (leichte Zersetzung). Beide Signale bei 141–142 ppm sind stark intensitätsvermindert, das Tieffeldsignal des Paares bei 125.5 ppm ist nun das intensivitätsstärkste (Abb. 5c). Summiert man die relativen Intensitäten jeweils der Tief- bzw. Hochfeldsignale beider Paare, so bleibt das Isomerenverhältnis in allen Umlagerungsschritten konstant. Diese Beobachtungen lassen sich wie folgt interpretieren: Eines der beiden *E*-Isomeren lagert sich bei 80°C schneller um als das andere (Abb. 5b). Die so erhaltene Zusammensetzung entspricht offenbar dem Gleichgewicht der beobachteten Umlagerung (Abb. 5c). Die beobachtete Umlagerung ist wahrscheinlich kein Mischprozeß, da jeweils ein *E*- und ein *Z*-Signal ein Umlagerungspaar bilden.

Tab. 5. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Isomeren von $3i^a)$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, e = endständig, r = ringständig)

Isomeres	δSiR_3^c	δCR_3^c	δCR_3^r	^1H $\delta\text{SiCH}_2\text{R}$	$\delta\text{SiCH}_2\text{R}$	δSiR	$^4J_{\text{PHe}}$	$^{31}\text{P}^c)$ δ
<i>cis-E</i>	0.48 (s)	1.53 (d)	1.28 (s)	0.8 ^{b)}	1.1 ^{b)}	0.34 (s)	1.1	141.9
<i>trans-E</i>	0.47 (s)	1.52 (d)	1.29 (s)	0.8 ^{b)}	1.1 ^{b)}	0.35 (s)	1.4	141.3
<i>cis-Z</i>	0.46 (d)	1.58 (s)	1.29 (s)	0.8 ^{b)}	0.95 ^{b)}	0.27 (s)	3.9	125.5
<i>trans-Z</i>	0.45 (d)	1.57 (s)	1.27 (s)	0.8 ^{b)}	1.05 ^{b)}	0.36 (s)	4.0	125.6

a) In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 293 K . – b) Ungefähre Angabe, da A_3B_2 -System nicht näher untersucht. – c) *cis-trans*-Reihenfolge der *Z*-Rotamerensignale vertauscht sich bei -60°C (vgl. Abb. 5).

Tab. 6. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Isomeren von $3i^a)$; ($\text{R} = \text{CH}_3$, e = endständig, r = ringständig, t = *trans*)

	δSiR_3^c	δNC^e	δNCR_3^c	δNC^r	δNCR_3^r	$\delta\text{SiCH}_2\text{R}^b)$	$\delta\text{SiCH}_2\text{R}$	δSiR
<i>cis-E</i>	7.4 (s)	57.30 (d)	34.6 (d)	51.1 (d)	32.9 (d)	13.4 (s)	7.8 (s)	5.3 (d)
<i>trans-E</i>	7.4 (s)	57.35 (d)	33.5 (d)	51.1 (d)	33.0 (d)	15.5 (d)	8.1 (s)	2.9 (s)
<i>cis-Z</i>	7.6 (d)	60.3 (d)	33.4 (d)	51.3 (d)	32.9 (d)	13.2 (s)	7.8 (s)	4.1 (d)
<i>trans-Z</i>	7.6 (d)	60.6 (d)	33.6 (d)	51.3 (d)	33.0 (d)	14.9 (d)	8.2 (s)	3.2 (s)

	$^3J_{\text{PNSiC}}$	$^2J_{\text{PC}^e}$	$^3J_{\text{PNCC}^e}$	$^2J_{\text{PC}^r}$	$^3J_{\text{PC}^r}$	$^3J_{\text{PC}^r}$
<i>cis-E</i>		32.5	18.7	12.8	4.9	4.9
<i>trans-E</i>		33.5	18.0	14.8	5.9	5.9
<i>cis-Z</i>	22.6	3.9	3.0	13.8	4.9	4.9
<i>trans-Z</i>	22.6	3.9	2.0	13.8	5.9	4.9

a) In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 293 K . – b) Triplettmuster im ^1H -gekoppelten Spektrum.

^{13}C -NMR-Spektren: Der Übersichtlichkeit halber sind in Abb. 5d–f nur die in diesem Zusammenhang interessierenden Signalbereiche der direkt am Ringsilicium befindlichen C-Atome dargestellt. Für die in jedem der beiden Bereiche (ca. 5 und 15 ppm) auftretenden vier Signale (für jedes Isomere eines) sind jeweils zwei in Dubletts aufgespalten ($^3J_{\text{PC}} \approx 5\text{ Hz}$, Tab. 6). In Analogie zu $3a-h$ werden letztere den *trans*-ständigen C-Atomen zugeschrieben. Dem bei $+80^\circ\text{C}$ schneller umlagernden *E*-Isomere

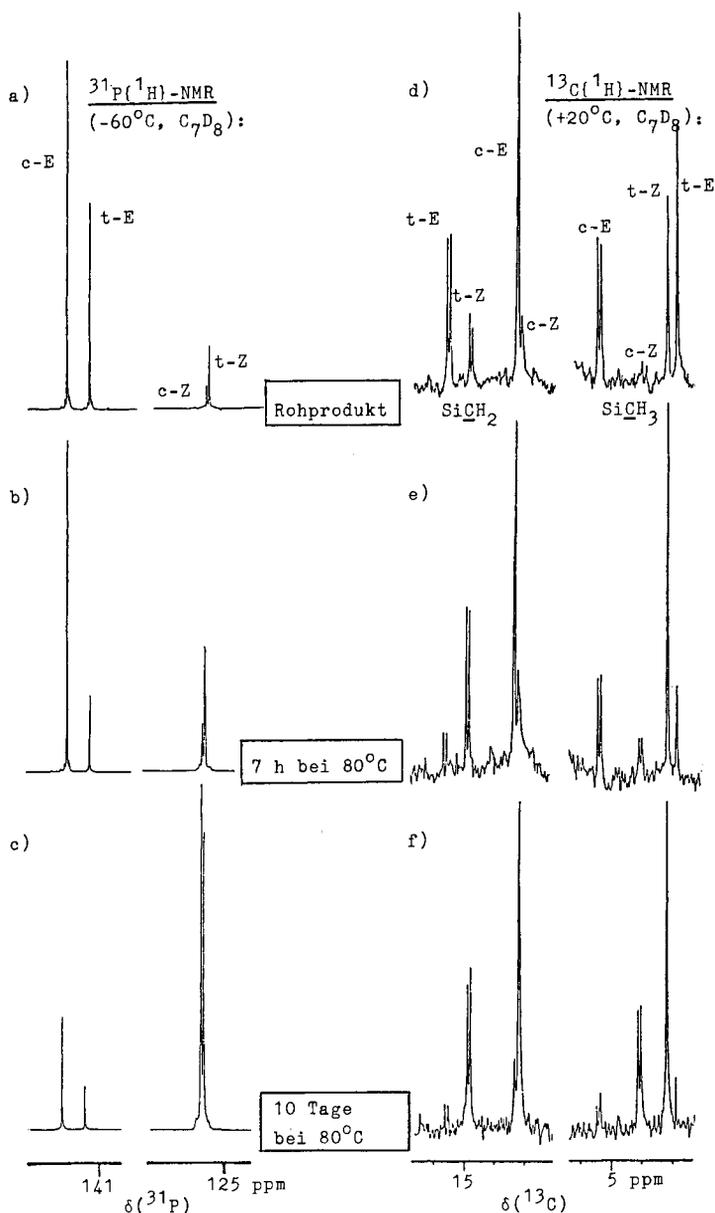


Abb. 5. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der thermischen Umlagerung von **3i**

ren und dem sich schneller bildenden *Z*-Isomeren können die *trans*-Strukturen zugeordnet werden, da im Ring-SiCH₂-Bereich (13–16 ppm) zunächst ein Dublett intensitätsschwächer wird (*t-E*), während das andere (*t-Z*) an Intensität gewinnt. Weit geringere Intensitätsänderungen zeigen die beiden Singulets in diesem Bereich (Abb. 5d,e).

Die Veränderungen im Ring-SiCH₃-Bereich (3–6 ppm) sind dazu analog. Hier tauschen die Singulets der in den *trans*-Formen *cis*-ständigen Methylgruppen die Intensitäten aus, während die Dubletts der *cis*-Formen sich nur wenig verändern. Bei längerer thermischer Belastung (Abb. 5f) tauschen auch diese Signale sowie die im SiCH₂-Bereich ihre Intensitäten aus. Daraus ergibt sich für die Produktverteilung folgender prozentualer Anteil:

	Rohprodukt	7 h bei 80°C	10 Tage bei 80°C
<i>cis-E</i>	51	45	9
<i>cis-Z</i>	5	11	48
<i>trans-E</i>	31	10	4
<i>trans-Z</i>	13	34	39

Summe der jeweiligen *cis*-Formen $\approx 56\%$, die der *trans*-Formen $\approx 44\%$.

Diese Ergebnisse sprechen somit eindeutig für einen Rotationsmechanismus, da bei einer Phosphorinversion das „freie“ Elektronenpaar und damit die $^3J_{PC}$ -Kopplung von SiCH₂ auf SiCH₃ umklappt, was einen Intensitätsaustausch zwischen Dubletts und Singulets bewirken müßte. Daraus ergibt sich auch, daß die Schlußfolgerungen, die zu dem genannten Mechanismus führen, nicht die richtige *cis-trans*-Zuordnung, sondern allein die konstante Stereospezifität der Phosphorkopplung voraussetzen, an der zu zweifeln kein Anlaß besteht. Gegen die aufgrund bisheriger Erkenntnisse (S. 2079ff.) getroffene *cis-trans*-Zuordnung spricht, daß sie die bevorzugte Entstehung des *cis*-Systems ($\approx 56\%$) und eine schnellere Umlagerung des *trans-E*-Rotameren fordert, was aufgrund sterischer Überlegungen nicht einsichtig erscheint.

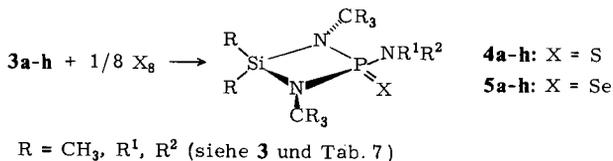
Die Isolierung eines reinen Isomeren bzw. die Anreicherung eines Systems (*cis* oder *trans*) gelang bislang nicht. Sublimation und Umkristallisation des Rohöls führten nur zur Anreicherung von Nebenprodukten. Längere thermische Belastung und anschließende zweimalige Vakuumdestillation des Rohöls ergab das analysenreine Gleichgewichtsgemisch von **3i**, ein blaßgelbes Öl, das weder in Substanz noch in Lösung Tendenz zur Kristallisation zeigte. Somit gelingt bislang auch hier keine Anreicherung oder Isolierung eines Isomeren.

Die NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 5, 6) der vier Isomeren wurden durch Vergleich der Spektren verschiedener Umlagerungsschritte bestimmt, wobei für die *E*-Formen das Rohprodukt, für die *Z*-Formen das analysenreine Destillat maßgeblich war. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signalverschiebungen sowie die ^{31}P -Kopplungen stimmen fast überein mit den entsprechenden Werten des getrennten Rotamerenpaares **3g**(*E/Z*) (Tab. 2, 3).

Umsetzungen von **3a–h**

a) Mit Schwefel und Selen

Die Oxidation verläuft unter Konfigurationserhalt¹⁶⁾ nach:



Mit Ausnahme von **3g(E)** wurden die Oxidationen bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei **5** wurde ein Überschuß von ca. 40% roten Selen eingesetzt (graues Selen reagiert wesentlich langsamer; in einigen Fällen sogar nur unvollständig).

3g(E) wurde bei -20°C in toluolischer Lösung oxidiert, da **4g(E)** und **5g(E)** in Lösung (nicht in Substanz) bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Tagen vollständig in die entsprechenden *Z*-Formen umlagern. Diese Isomerisierung findet auch in der Schmelze (bei Schmelzpunktbestimmung) statt. Im Vergleich zu den Ausgangsprodukten sind die exoständig silylierten Vertreter **4,5g(Z)** und **4,5h** vor allem in Lösung extrem hydrolyseempfindlich.

NMR-Spektren

Zwischen den NMR-Spektren der Sulfide **4a–h** und denen der Selenide **5a–h** bestehen keine prinzipiellen, sondern nur graduelle Unterschiede.

Da die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Derivate mit symmetrischer Aminsubstitution ($\text{R}^1 = \text{R}^2$) unterhalb von 0°C in allen Fällen zwei Signale zeigen, muß auch hier in Analogie zu den P^{III} -Derivaten eine P–N-Rotationsbehinderung mit der auf Seite 2079 aufgezeichneten Grundzustandskonformation („freies“ Elektronenpaar ist jetzt durch $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ersetzt) angenommen werden.

Keat et al.^{7f,15} schlugen jüngst, gestützt auf die Ergebnisse von *Berlin et al.*¹⁷, für Aminochalkogenphosphorane mit $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Aminofunktion bei P–N-Rotationsbehinderung vor, daß die Protonen der zum Chalkogenatom X ($\text{X} = \text{O} \rightarrow \text{Se}$) *syn*-ständigen (ekliptisch) Methylgruppe im Vergleich zur *anti*-ständigen entschirmt werden. $^3J_{\text{PH}}$ ist danach für eine *anti*-ständige um einige Hz kleiner als für eine *syn*-ständige, was mit mehreren eigenen Befunden (Tab. 7, 9) korreliert. Die ^{13}C -NMR-Signale zeigen relativ zu den P^{III} -Derivaten **3a–h** eine Tieffeldverschiebung von ca. 2 ppm für die tertiären C-Atome der Ring-*tert*-Butylgruppen (Tab. 3, 8, 10). Die Kohlenstoffresonanzen der *tert*-Butylmethylgruppen werden dagegen durch die Oxidation leicht (ca. 0.5–1 ppm), die der Ringmethylgruppen stärker (ca. 2–4 ppm) zu höherem Feld verschoben. $^2J_{\text{PNC}}$ konnte dabei in keinem Fall aufgelöst werden, $^3J_{\text{PNCC}}$ bleibt relativ konstant (ca. 6 Hz), während $^3J_{\text{PNSiC}}$ zwischen 0 und 6 Hz schwankt. Eine *cis-trans*-Zuordnung wurde hier nicht getroffen.

Die Oxidation des Rotamerenpaares **3g(E/Z)** mit Schwefel oder Selen zeigt, daß das *Z*-Rotamere in Lösung etwas schneller (ca. 45–60 min) als das *E*-Rotamere (einige Stunden) reagiert. Die *E*-Rotameren **4g** und **5g** lagern sich in Lösung (nicht in Substanz) innerhalb von ca. 2 Tagen in einer Kinetik erster Ordnung vollständig in die *Z*-Rotameren **4g** und **5g** um (NMR-spektroskopischer Nachweis).

Als Umlagerungsmechanismus kommt hier wegen der Konfigurationsstabilität des Phosphoratoms nur die P–N-Rotation in Frage. Dabei deutet die Tatsache, daß das Selenid **5g(E)** mit einer Halbwertszeit $t_{1/2} \approx 150$ min bei Raumtemperatur in toluolischer Lösung fast doppelt so schnell umlagert wie das Sulfid **4g(E)** ($t_{1/2} \approx 280$ min), auf das Vorliegen sterischer Effekte hin.

Die ^1H -NMR-Spektren der unsymmetrisch substituierten Verbindungen **4b** und **5b** zeigen unterhalb von ca. 12°C (Koaleszenztemperatur) in beiden Fällen jeweils zwei diskrete Rotamere vom Populationsverhältnis 92:8. Da dieses Verhältnis auch mit der

Tab. 7. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der 2-Amino-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin-2-sulfide **4a** – **h**. $\text{R}' = \text{R}^c = \text{R}' = \text{Si}[(\text{CR}_3)_2]_2\text{P}(\text{S})\text{NR}'\text{R}^2$; $\text{R}^c = \text{R}^c = \text{R}' = \text{CH}_3$ (T = Tieftemperatur-, H = Hochtemperatur-Spektrum)

Nr.	R^1	R^2	Rot(%)	T(K)	$^1\text{H}^a$					$^3\text{J}_{\text{PH}^1}$	$^3\text{J}_{\text{PH}^2}$	$^4\text{J}_{\text{PH}^1\text{R}}$	^{31}P		
					δCH^1	δCH^2	δCH_3^1	δCH_3^2	δCH_3^t				δCH_3^c	T(K)	δ
4a ==	CH_3	CH_3	T	203	2.93(d)	2.25(d)	0.27(s)	0.06(s)	$\pm 12.0 \pm 9.8$			293	62.1(s)	C_6D_6	
			H	373		2.70(d)	0.39(s)	0.26(s)	10.7						
4b ==	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	Z(92)	223	5.21(dsept)	0.96(d)	2.20(d)	0.27(s)	0.10(s)	$\pm 13.4 \pm 10.0$		213	59.2(s)	C_7D_8	
			E(8)	223	3.97(dsept)	0.94(d)	2.83(d)	0.27(s)	0.10(s)	$\pm 8.8 \pm 13.2$		213	61.6(s)	C_7D_8	
			H	333	5.00(dsept)	1.04(d)	2.47(d)	0.41(s)	0.28(s)	12.7	10.5		373	62.1(s)	C_7D_8
4c ==	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	T	213	5.38	4.33	1.23(d)	1.21(d)	0.32(s)	0.13(s)	$\pm 16.4 \pm 10.0$		293	61.2(s)	C_6D_6
			H	373	4.45	1.34(d)	0.42(s)	0.26(s)	15.4						
4d ==	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Z(30)	293	(dsept)4.31	1.79(s)	1.32(d)	0.39(s)	0.17(s)	12.7	0.5	293	60.3(s)	C_7D_8	
			E(70)	293	(dsept)3.59	1.40(s)	1.89(d)	0.43(s)	0.21(s)	32.0	0.7	293	52.5(s)	C_7D_8	
4e ==	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Z(>95)	293	(dsept)3.88	0.62(s)	1.27(d)	0.36(s)	0.19(s)	19.8	0.7	293	60.6(s)	C_7D_8	
			T	293	2.07(s)	1.68(s)	0.49(s)	0.25(s)				0.7	293	58.5(s)	C_7D_8
4f ==	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Z(>99)	293	0.81(s)	1.56(s)	0.40(s)	0.21(s)			0.5	293	55.4(s)	C_7D_8	
			E(>99)	253	0.44(s)	1.90(s)	0.52(s)	0.26(s)			0.5	293	62.9(s)	C_7D_8	
4h ==	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	T	293	0.93(s)	0.69(s)	0.43(s)	0.30(s)			0.7	293	58.4(s)	C_7D_8	

a) In $[\text{D}_6]\text{Toluol}$. – δCH_3^t = Singulett für **4a** – **c** im Bereich von 1.21 – 1.36 ppm und Dublett für **4d** – **h** im Bereich von 1.35 – 1.44 ppm.

Tab. 8. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten^{a)} der 2-Amino-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin-2-sulfide **4a** – h. $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}[\text{N}(\text{CR}_2)_2\text{P}(\text{S})\text{NR}^1\text{R}^2$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}' = \text{CH}_3$; R^1, R^2 siehe Tab. 7 (T = Tieftemperatur, H = Hochtemperatur-Spektrum)

Nr.	Rot ϵ (%)	T(K)	δNC^1	δNC^2	δNMC^1	δNMC^2	δNC^r	δCH_3	δSiC^r	δSiC^c	δt	$^2\text{J}_{\text{PC}^1}$	$^2\text{J}_{\text{PC}^2}$	$^3\text{J}_{\text{PC}^1}$	$^3\text{J}_{\text{PC}^2}$	$^3\text{J}_{\text{PC}^r}$	$^3\text{J}_{\text{PC}^c/\text{t}}$
4a	T	243	38.8(d)	35.4(s)	M=C,Si	51.8(s)	31.3(d)	2.8(d)	3.2(d)	9.8						5.9	2.0/3.9
=	H	373	37.6(d)			52.0(s)	31.7(d)	3.0(s)	3.6(d)	3.9						5.9	3.9
4b ^{b)}	Z(92)	213	48.5(d)	25.2(s)	20.3(s)	52.1(s)	31.4(d)	2.9(s)	3.1(d)	6.9						5.9	4.9
=	E(8)	213	45.1(s)	27.7(d)	c)	51.9(s)	c)	c)	c)	6.9						5.9	4.9
=	H	353	48.3(d)	26.0(d)	20.5(d)	52.6(s)	31.8(d)	3.5(s)	3.5(d)	3.0	2.0	2.9				5.9	4.9
4c	T	273	48.8(br)	46.4(br)	23.8(br)	22.8(br)	52.8(s)	31.5(d)	3.6(s)	3.2(d)						5.9	3.9
=	H	373	48.2(d)		23.9(d)		53.4(s)	32.2(d)	4.2(d)	3.7(d)	5.9	2.0				5.9	2.0/3.9
4d	Z(30)	293	60.9(d)	46.7(d)	34.0(d)	24.9(d)	53.2(s)	32.1(d)	4.6(s)	3.1(d)	7.3	3.0	2.4	2.0	8.5	6.1	4.9
=	E(70)	293	61.6(s)	52.8(d)	30.2(s)	24.3(s)	53.5(s)	32.2(d)	5.3(s)	3.7(d)	8.5					6.1	4.9
4e	Z(>95)	293		47.9(s)	6.9(s)	24.3(d)	53.0(s)	31.9(d)	4.3(s)	3.3(d)				3.0	6.1	3.7	
=	T	293	65.4(d)	61.3(s)	36.9(d)	36.7(d)	53.8(s)	32.3(d)	5.0(s)	3.9(d)	8.9			3.0	5.9	4.9	
4f	Z(>99)	293		58.8(d)	11.4(s)	33.9(d)	53.5(s)	32.2(d)	4.9(s)	3.7(d)	6.0			4.5	6.0	4.5	
=	E(>99)	253		62.6(s)	9.6(s)	33.8(d)	53.6(s)	32.1(d)	4.9(s)	5.1(d)				4.5	6.0	6.0	
4h	T	293			7.8(s)	6.3(s)	53.5(s)	32.0(d)	4.6(s)	4.6(s)					5.9		

a) In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (**4d** in CD_3CN). – b) Probenkonzentration ca. 30% (10^4 scans). – c) Intensität zu gering (vermutlich von Signalen des Z-Rotamers überdeckt).

Tab. 9. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der 2-Amino-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin-2-selenide **5a** – **h**. $\text{R}^c\text{R}^d\text{Si}[\text{N}(\text{CR}_3)_2]_2\text{P}(\text{Se})\text{NR}^e\text{R}^f$; $\text{R}^e = \text{R}^c = \text{R}^d = \text{CH}_3$ (T = Tieftemperatur, H = Hochtemperatur-Spektrum)

Nr.	R^1	R^2	Rot(°)	T(K)	$^1\text{H}^a$										^{31}P		
					δCH^1	δCH^2	δCH_3^1	δCH_3^2	δCH_3^t	δCH_3^c	$^3\text{J}_{\text{PH}}^1$	$^3\text{J}_{\text{PH}}^2$	$^4\text{J}_{\text{PH}}^r$	T(K)	δ	$^1\text{J}_{\text{PSe}}$	LM
5a	CH_3	CH_3	T	203			2.95(d)	2.24(d)	0.27(s)	0.06(s)	$\pm 12.9 \pm 9.5$			293	54.2(s)	830	C_6D_6
			H	373			2.71(d)		0.39(s)	0.25(s)	11.2	0.6					
5b	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	Z(92)	223	5.32(dsept)	0.92(d)	2.17(d)	0.27(s)	0.08(s)	$\pm 14.6 \pm 10.0$			213	51.4(s)	813	C_7D_8	
			E(8)	223	4.03(dsept)	0.95(d)	2.85(d)	0.27(s)	0.08(s)	$\pm 8.5 \pm 14.2$			213	53.4(s)	817	C_7D_8	
			H	333	5.13(dsept)	1.03(d)	2.47(d)	0.27(s)	0.04(s)	13.2	10.5			373	54.3(s)	830	C_7D_8
5c	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	T	223	5.46	4.36	1.22(d)	1.19(d)	0.31(s)	0.12(s)	$\pm 17.3 \pm 8.8$			293	54.1(s)	815	C_6D_6
			H	373	4.36	altes (dsept)	1.34(d)	0.44(s)	0.28(s)	14.9	0.5						
5d	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Z(30)	293	(dsept)4.37	1.84(s)	1.31(d)	0.40(s)	0.16(s)	11.7			293	44.6(s)	815	C_7D_8	
			E(70)	293	(dsept)3.61	1.39(s)	1.97(d)	0.46(s)	0.19(s)	32.2	0.5			293	33.6(s)	803	C_7D_8
5e	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Z(>95)	293	(dsept)3.94	0.67(s)	1.27(d)	0.36(s)	0.18(s)	19.8	0.8		293	47.5(s)	808	C_7D_8	
5f	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	T	293			2.12(s)	1.67(s)	0.56(s)	0.20(s)			293	37.6(s)	800	C_7D_8	
5g	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Z(>99)	293			0.88(s)	1.57(s)	0.43(s)	0.20(s)			293	40.1(s)	789	C_7D_8	
			E(>99)	273			0.43(s)	1.94(s)	0.59(s)	0.24(s)			293	44.7(s)	798	C_7D_8	
5h	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	T	293			0.74(s)	0.39(s)	0.48(s)	0.29(s)			293	42.4(s)	780	C_7D_8	

a) In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$. – δCH_3^t = Singulett für **5a** – **d** (ausgenommen **5a(H)**, **5c(H)** und **5d(E)**) im Bereich von 1.22 – 1.44 ppm und Dublett für **5e** – **h** im Bereich von 1.37 – 1.47 ppm.

Tab. 10. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten^{a)} der 2-Amino-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin-2-selenide **5a** – **h**. $\text{R}^c\text{R}^s[\text{N}(\text{CR}_3)_2]_2\text{P}(\text{Se})\text{NR}^t\text{R}^2$,
 $\text{R}^t = \text{R}^c = \text{R}^s = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; R^1, R^2 siehe Tab. 9 ($\text{T} = \text{Tiefemperatur}$, $\text{H} = \text{Hochtemperatur-Spektrum}$)

Nr.	Rot(%)	T(K)	δNC^1	δNC^2	δNMC^1	δNMC^2	δNC^t	δCH_3	$\delta \text{Si}^c/t$	$^2\text{J}_{\text{PC}^1}$	$^2\text{J}_{\text{PC}^2}$	$^3\text{J}_{\text{PC}^1}$	$^3\text{J}_{\text{PC}^2}$	$^3\text{J}_{\text{PC}^t}$	$^3\text{J}_{\text{PC}^c/t}$
5a	T	243	39.9(d)	34.3(s)	M=C,Si		52.2(s)	31.3(d)	2.7(d)/4.1(d)	10.8				6.9	2.0/3.0
	H	373		37.6(d)			52.6(s)	31.4(d)	2.8(s)/4.5(d)		5.5			5.9	3.0
5b)	Z(92)	243	49.7(d)	24.4(s)	20.2(d)		52.6(s)	31.4(d)	2.9(d)/4.1(d)	9.8		3.0		6.9	2.0/3.0
	E(8)	243	44.5(s)	28.8(d)	19.8(s)		52.4(s)	31.0(d)	3.2(s)/3.5(d)		12.0			6.9	3.0
5c	H	353	49.3(d)	25.4(s)	20.4(d)		52.9(s)	31.8(d)	3.3(s)/4.4(d)	7.9		2.0		5.9	2.0
	T	243	50.7(br)	45.1(br)	23.9(br)	23.9(br)	53.0(s)	31.3(s)	4.1(s)/3.2(s)						
5d	H	273		48.3(d)		23.9(d)	53.6(s)	31.9(d)	4.5(s)/3.9(d)	7.0		2.9		5.9	2.0
	Z(30)	293	61.5(d)	46.1(s)	34.2(s)	25.1(d)	54.0(s)	32.1(d)	4.7(s)/4.2(s)	7.3			2.4	6.1	
5e	E(70)	293	63.0(d)	53.4(d)	30.3(s)	24.3(s)	53.7(s)	32.2(d)	5.3(s)/4.5(d)	4.9	9.8			6.1	3.7
	Z(>95)	293		47.6(s)	7.3(s)	24.4(d)	53.5(s)	31.9(d)	4.1(s)/4.3(s)				2.0	5.9	
5f	T	293	65.8(d)	62.3(d)	37.3(d)	36.8(d)	54.2(s)	32.2(d)	5.0(s)/4.7(d)	9.8	3.0	4.9	2.0	5.9	4.0
	Z(>99)	293		60.2(d)	11.9(s)	34.1(d)	53.8(s)	32.0(d)	4.9(s)/4.4(d)				3.5	5.2	3.5
5h	E(>99)	273		63.3(d)	9.8(s)	34.0(d)	54.1(s)	32.2(d)	5.0(s)/6.0(d)		3.3			4.9	6.6
	T	293			8.1(s)	6.7(s)	53.9(s)	32.0(d)	4.5(s)/5.5(d)					5.9	5.9

a) In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$. — b) Probenkonzentration ca. 30% (10^4 scans).

Gleichgewichtspopulation der P^{III} -Verbindungen **3b** ($E:Z = 10:90$) nahezu übereinstimmt, besteht hier kein Grund zur Annahme, daß ein sterischer Einfluß des Chalkogens die relative Stabilität von E - und Z -Form bei der Oxidation invertiert. Die bevorzugten Rotameren **4b(Z)** und **5b(Z)** weisen im Vergleich zu **3b** ein stark tieffeldverschobenes Isopropylmethinproton-Signal bei ca. 5.2 ppm und ein schwach hochfeldverschobenes Methylprotonen-Signal bei ca. 2.2 ppm auf. Bei **4b(E)** und **5b(E)** erscheint wie bei **3b** das Methinproton bei ≈ 4.0 ppm, während nun die Methylresonanzen bei ca. 2.85 ppm zu tieferem Feld verschoben sind. In voller Übereinstimmung mit Literaturergebnissen^{7f,15} steht auch die relativ schwache aber deutlich erkennbare Konformationsabhängigkeit der $^3J_{PH}$ -Kopplung, die für die tieffeldverschobenen, *syn*-ständigen Protonen 13–15 Hz, für die *anti*-ständigen 8–10 Hz beträgt. Das Vorzeichen dieser Kopplung stimmt, wie der Vergleich mit den Hochtemperaturspektren zeigt, in beiden Positionen überein.

ASIS (Aromatic Solvent-Induced Shift)-Untersuchungen

Williams und Bhacca^{18a}) sowie Connolly und McCrindle^{18b}) fanden unabhängig voneinander für Ketone die empirische Regel, daß die 1H -NMR-Resonanzen von Protonen, die sich auf verschiedenen Seiten einer Referenzebene E (senkrecht zur $C=O$ -Bindung, den Carbonylkohlenstoff beinhaltend) befinden, beim Lösungsmittelwechsel von z. B. Chloroform (nichtaromatisch) zu Benzol (aromatisch) ASIS-Werte (Δ) ($\Delta = \delta_{CHCl_3} - \delta_{C_6H_6}$) mit entgegengesetztem Vorzeichen aufweisen. Dabei zeigen Protonen auf der Seite des Carbonylsauerstoffatoms negative ($\Delta < 0$), die auf der anderen Seite positive ($\Delta > 0$) Werte. Obwohl sicher ist, daß die Assoziation des aromatischen Lösungsmittels dabei die entscheidende Rolle spielt, erweist sich die exakte Ableitung des Phänomens mittels eines einheitlichen geometrischen Modells auf der Basis indu-

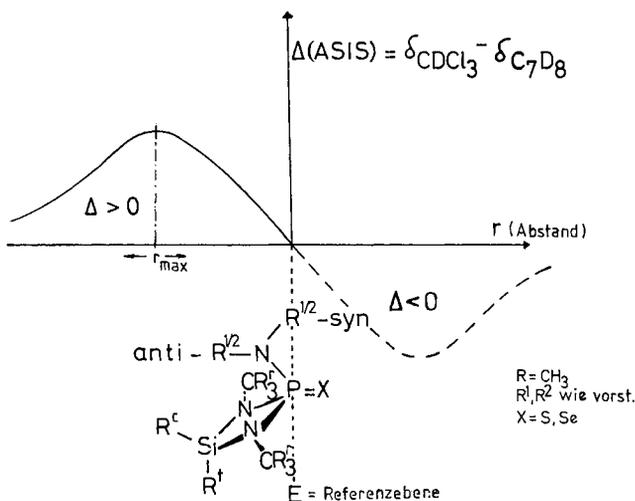


Abb. 6. Mutmaßlicher schematischer Verlauf des 1H -NMR-ASIS-Effektes in Abhängigkeit vom Abstand r zur Referenzebene E

zierter Dipol-Dipol-Wechselwirkungen als äußerst schwierig^{18c,d}). Die Regel, die recht breite stereochemische Anwendung gefunden hat^{18d}, wurde vor kurzem erstmals auf P=S-Verbindungen übertragen¹⁹, wobei die erzielten Ergebnisse an Molekülen mit mehreren potentiellen „ASIS-Zentren“ von den Autoren als „höchst spekulativ“ bezeichnet wurden. Die Diazaphosphasiletidinchalkogenide **4** und **5** erscheinen für solche Untersuchungen geeigneter, da außer der Phosphor-Chalkogen-Bindung alle anderen polaren Bindungen durch voluminöse aliphatische Reste abgeschirmt sind.

In Abb. 6 ist in Analogie zur Literatur^{18b}) der mutmaßliche schematische Verlauf des ¹H-NMR-ASIS-Effektes aufgezeichnet. Das eingezeichnete Diazaphosphasiletidinchalkogenid-Molekül verdeutlicht die ungefähre Lage der einzelnen Gruppen relativ zur Referenzebene E (diese wurde durch Vergleich mit der Kristallstruktur eines Diazadiphosphetidindisulfids¹⁵) festgelegt; das α -C-Atom in *R-syn* liegt demnach ungefähr in E). Die ASIS-Werte können Tab. 11 entnommen werden.

Die ASIS-Werte der Ringgruppen, die in allen Chalkogeniden vom Typ **4** und **5** einen relativ konstanten Abstand zur Referenzebene E besitzen sollten, stimmen mit dem in Abb. 6 dargestellten, vermuteten ASIS-Verlauf überein. Der ASIS-Effekt nimmt in allen Verbindungen von der Ring-*tert*-Butylgruppe (R'), die aufgrund ihrer Nähe zur Referenzebene E nur kleine, positive Werte ($\Delta \leq +0.1$ ppm) zeigt, über die *trans*-ständige (R') zur *cis*-ständigen Ringmethylgruppe (R^c), die von E am weitesten entfernt ist, in positiver Richtung zu. Dabei wurde der in beiden Lösungsmitteln zu tieferem Feld verschobenen Ringmethylresonanz wegen des Abschirmungseffektes des Chalkogenatoms die *trans*-Stellung zugeordnet. Eine *cis-trans*-Signalinversion (Vertauschung der relativen chem. Verschiebungen) beim Lösungsmittelwechsel kann aufgrund einiger exemplarischer Messungen mit Lösungsmittelmischungen bei z. B. **4f** und **4g(Z)** ausgeschlossen werden und erscheint damit auch für die anderen Derivate als unwahrscheinlich.

Die Ergebnisse lassen sich so interpretieren, daß das Maximum der ASIS-Kurve etwa den gleichen Abstand von der Referenzebene wie R^c besitzt oder sogar noch weiter davon entfernt ist. Die Δ -Werte für die exoständigen Substituenten R¹ und R² liegen in einem recht großen Bereich von -0.32 bis $+0.43$ ppm. In Übereinstimmung mit Abb. 6 zeigt jeweils die Gruppe, deren Signal aufgrund ihrer *syn*-Stellung zum Chalkogen tiefeldverschoben ist, den kleineren (d. h. negativeren) ASIS-Wert (Ausnahme bei Isopropylmethylprotonen sowie Methinprotonen in **4d** und **5d**). Signalinversionen beim Lösungsmittelwechsel können für Methyl- und Methinprotonen aufgrund der in *syn*- und *anti*-Position unterschiedlichen ³J_{PH}-Werte (keine Änderung bei Lösungsmittelwechsel) für *tert*-Butyl- und Trimethylsilylprotonen aufgrund von Meßreihen mit verschiedenen Toluol/Chloroformmischungen ausgeschlossen werden. Bei **4b,c** sowie **5b,c** erscheint das Signal der Isopropylmethylprotonen, die zum jeweils tiefeldverschobenen, also *syn*-ständigen Methinproton gehören (Methyl-Methinzuordnung durch Intensitätsvergleich und/oder selektive Homoentkopplung der Methinprotonen), in CDCl₃ um ca. $0.1-0.2$ ppm bei höherem Feld (!) als die Resonanz der *anti*-ständigen Gruppe. In Deuteriotoluol tritt dann außer bei **5b** Inversion der relativen chemischen Verschiebungen ein. Möglicherweise ist diese Anomalie auf die Bevorzugung einer C-N-Konformation der Isopropylgruppe zurückzuführen, in der die beiden Methylgruppen aus sterischen Gründen vom Chalkogenatom weggerichtet sind. Diese Annahme wird

dadurch erhärtet, daß die Methinprotonen in *syn*-ständigen Isopropylgruppen stets wesentlich tiefere (negativere) ASIS-Werte besitzen als die dazugehörigen Methylgruppen (Ausnahme **4d**, **5d**; vielleicht Umkehrung der C – N-Konformation).

Die Δ -Werte der Isopropylmethylprotonen in **4b**, **c** und **5b**, **c** reihen sich problemlos in das Vergleichsmaterial ein, wenn die *syn-anti*-Zuordnung analog zum dazugehörigen Methinproton getroffen wird.

Tab. 11. $^1\text{H-NMR-ASIS-Werte der Verbindungen 4, 5a – h}^a$ (T = Tieftemperatur-Spektrum)

	R ¹	R ²	Rot(%)	T(K)	CH ¹	CH ²	CH ₃ ¹	CH ₃ ²	CH ₃ ^r	CH ₃ ^t	CH ₃ ^c
4a ==	CH ₃	CH ₃	T	203			+0.06	+0.34	+0.09	+0.29	+0.4
4b ==	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	Z(92)	223	-0.28		+0.13	+0.35	+0.08	+0.29	+0.37
			E(8)	233	+0.16		+0.26	+0.02	+0.06	+0.32	+0.37
			H	333	-0.14		+0.06	+0.10	+0.01	+0.13	+0.16
4c ==	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	T	213	-0.27	+0.06	+0.05	+0.21	+0.07	+0.27	+0.29
4d ==	C(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	Z(30)	293		+0.07	-0.04	+0.14	+0.03	+0.20	+0.20
			E(70)	293		+0.2	+0.16	-0.12	+0.03	+0.13	+0.19
4e ==	Si(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	Z(>95)	293		+0.06	-0.13	+0.09	+0.03	+0.21	+0.22
4f ==	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	T	293			-0.02	+0.14	+0.02	+0.09	+0.15
4g ==	Si(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	Z(>99)	293			-0.15	+0.09	+0.04	+0.13	+0.21
			E(>99)	253			+0.10	-0.01	+0.05	+0.08	+0.25
4h ==	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	T	293			-0.13	+0.04	+0.04	+0.13	+0.21
5a ==	vgl. 4a						+0.07	+0.43	+0.10	+0.30	+0.42
5b ==	vgl. 4b				-0.32		+0.10	+0.39	+0.09	+0.30	+0.39
					+0.18		+0.26	+0.03	+0.06	+0.34	+0.37
					-0.19		+0.07	+0.12	+0.02	+0.14	+0.18
5c ==	vgl. 4c			223	-0.29	+0.12	+0.10	+0.24	+0.07	+0.29	+0.31
5d ==	vgl. 4d					+0.08	-0.03	+0.16	+0.03	+0.20	+0.24
						+0.21	+0.19	-0.11	+0.04	+0.13	+0.22
5e ==	vgl. 4e					+0.09	-0.12	+0.12	+0.04	+0.23	+0.24
5f ==	vgl. 4f						±0	+0.17	+0.03	+0.08	+0.21
5g ==	vgl. 4g						-0.14	+0.13	+0.04	+0.15	+0.23
							+0.14	+0.02	+0.07	+0.11	+0.28
5h ==	vgl. 4h						-0.11	+0.06	+0.04	+0.17	+0.23

a) $\text{R}^c\text{R}^t\text{Si}[\text{N}(\text{CR}_3)^r]_2\text{P}(\text{X})\text{NR}^1\text{R}^2$; $\text{R}^r = \text{R}^c = \text{R}^t = \text{CH}_3$, X = S, Se. $\Delta(\text{ASIS}) = \delta\text{CDCl}_3 - \delta\text{C}_7\text{D}_8$ (ppm); $\text{C}_7\text{D}_8 = [\text{D}_8]\text{Toluol}$.

Der Vergleich der Δ -Werte der Ringgruppen (R^r, R^c, R^t) von **4b** oder **5b** bei -50°C mit den Werten der gleichen Gruppen bei $+60^\circ\text{C}$ zeigt die bekannte^{18d)} Abnahme des

ASIS-Effektes bei steigender Temperatur. Dies erklärt, warum die ASIS-Werte dieser Gruppen in **4a–c** und **5a–c** (Tieftemperaturspektren) höher sind als in **4d–h** bzw. **5d–h**. Möglicherweise hat aber auch die Größe der exoständigen Substituenten (R^1 , R^2) einen Einfluß auf Geometrie und Stabilität des Toluol-Chalkogenid-Solvates. Die Tatsache, daß die Δ -Werte der Ringgruppen bei den Seleniden meist ein wenig größer sind als bei den Sulfiden, weist auf eine etwas stärkere Wechselwirkung der Phosphor-Selen-Bindung mit dem Aromaten hin.

Fazit

Aus den in den voranstehenden Kapiteln dargelegten Befunden wird ersichtlich, daß für die Diazphosphasiletidinchalkogenide **4** und **5** prinzipiell drei NMR-spektroskopische Kriterien für die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale exoständiger Aminosubstituenten herangezogen werden können:

- Die Konformationsabhängigkeit der $^3J_{\text{P}^{\text{vNCH}}}$ -Kopplung ($J_{\text{syn}} > J_{\text{anti}}$).
- Der entschirmende Effekt des Chalkogenatoms ($\delta_{\text{syn}} > \delta_{\text{anti}}$ für die gleiche Gruppe; Anomalie bei Isopropylmethylgruppe).
- Vorzeichen und relative Größe des ASIS-Effektes ($\Delta_{\text{syn}} < \Delta_{\text{anti}}$).

Kriterium a) ist natürlich an das Vorhandensein bestimmter Substituenten gebunden, während bei b) die Kenntnis der chemischen Verschiebungen einer bestimmten Gruppe in beiden Positionen (δ_{syn} und δ_{anti}) notwendig ist, was bei unsymmetrischer Aminosubstitution nicht selbstverständlich ist (wenn z.B. nur ein Rotamer NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann; s. nachstehend). Kriterium c) sollte prinzipiell ohne diese Einschränkung gültig sein.

Bei den Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **4a–c** und **5a–c** (Tab. 7, 9) führen alle drei Kriterien zur gleichen Zuordnung. Dabei ist $^3J_{\text{PH}(\text{syn})}$ für Methylprotonen um 2–4 Hz, für Methinprotonen um 4.5–8.5 Hz (ca. 30 Hz bei **4d**, **5d!**) größer als $^3J_{\text{PH}(\text{anti})}$. Die *syn-anti*-Kopplungsdifferenzen nehmen vom Schwefel zum entsprechenden Selenderivat um ca. 30% zu (Ausnahme **4d**, **5d**; keine Zunahme; vgl. dazu auch Lit.⁷⁰). Der Vergleich mit den Mittelwertkopplungen der Hochtemperaturspektren ergibt in allen Fällen gleiches Vorzeichen für $^3J_{\text{P}^{\text{vH}}(\text{syn})}$ und $^3J_{\text{P}^{\text{vH}}(\text{anti})}$.

Das Auftreten zusätzlicher Isopropylsignale geringer Intensität in den Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren von **4c** und **5c** deutet wie die Aufspaltung des ^{31}P -NMR-Signals unterhalb von -5°C auf die Bildung von C–N-Rotameren hin. Unter dieser Voraussetzung beziehen sich alle Tieftemperatur- ^1H -NMR-Daten auf das höher populierte C–N-Rotamere.

Die schlechte Tieftemperaturlöslichkeit von **4c** und **5c** in Toluol verhinderte eingehendere NMR-Studien (^{31}P , ^{13}C) unterhalb von -30°C . Die Zuordnung bei **4f–h** und **5f–h** basiert auf der Übereinstimmung der Kriterien b) und c), eine $^4J_{\text{P}^{\text{vH}}}$ ist bei den exoständigen Substituenten (R^1 , R^2) im Gegensatz zu den Ring-*tert*-Butylgruppen in keinem Fall auflösbar. Die Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektren der symmetrisch substituierten Derivate **4f**, **5f** und **4h**, **5h** zeigen bis $+180^\circ\text{C}$ keine Koaleszenz der Signale für die exoständigen Aminosubstituenten. Die *Z*-Rotameren **4g** und **5g**, die bei höherer Temperatur auch sofort aus den *E*-Rotameren entstehen, zeigen bis 200°C keine wesentliche Signalveränderung; insbesondere ändert sich der Signalabstand $\delta R^2 - \delta R^1$ (ca. 1 ppm in Cyclosilan) zwischen $+20$ und $+200^\circ\text{C}$ um weniger als 0.02 ppm.

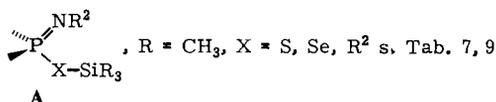
Das ^1H -NMR-Spektrum von **4e** und **5e** deutet analog zum Ausgangsprodukt **3e** auf die starke Populationsbevorzugung eines Rotameren hin, was auch durch das ^{31}P -Spektrum gestützt wird. Eine „schnelle“ P–N-Rotation bei Raumtemperatur kann aufgrund der Vergleichsdaten ausgeschlossen werden. Die Hochtemperaturspektren zeigen bis 160°C keine entscheidende Veränderung. Daher kann hier aus den gleichen Gründen wie bei **3e** keine quantitative Aussage über die Rotationsbarrieren gemacht werden. Da die Daten des (hypothetischen) zweiten Rotameren von **4e** und **5e** nicht bekannt sind, wäre eine Konformationszuordnung nach den Kriterien a) und b) spekulativ. Die starke Hochfeldverschiebung der Methinprotonen um ca. 0.4 ppm und die schwächere Tieffeldverschiebung der Trimethylsilylprotonen um ca. 0.2 ppm relativ zum P^{III} -Derivat **3e** lassen wie dort auch für **4e** und **5e** das Vorliegen der *Z*-Konformation vermuten. Dies wird durch den negativen ASIS-Wert der Trimethylsilylgruppe ($\Delta \approx -0.1$ ppm) und die positiven ASIS-Werte der Isopropylprotonen ($\Delta \approx +0.1$ ppm, Tab. 11) erhärtet.

^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren

Die *syn-anti*-Zuordnung der Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Signale der exoständigen Gruppen bei den Substanzklassen **4** und **5** (Tab. 8, 10) basiert im wesentlichen auf der Zuordnung der entsprechenden ^1H -NMR-Signale. Für **4a** und **4f** sowie **5a** und **5f** konnte anhand selektiv protonenentkoppelter ^{13}C -NMR-Spektren gezeigt werden, daß tieffeldverschobene (*syn*-ständige) Methylprotonen jeweils zu tieffeldverschobenen Methyl-C-Atomen gehören. Diese Relation gilt auch für den Methinteil der Isopropylgruppe, was für **4c** und **5c** ebenfalls durch selektive Protonenentkopplung, für **4b** und **5b** durch Intensitätsvergleich (*E:Z* \approx 1:11) bewiesen werden konnte (aufgrund der außerordentlichen Reinheit von **4b** und **5b** (^1H -, ^{31}P -NMR) erscheint eine versehentliche Zuordnung von Schmutzsignalen als unwahrscheinlich). In Anlehnung an diese Ergebnisse wurde bei **4f** und **5f** von den Resonanzen der tertiären C-Atome jeweils die zu tieferem Feld verschobene Linie versuchsweise der *syn*-Stellung zugeordnet (bei **4d** und **5d** uneinheitlich). $^2J_{\text{PvNC}(\textit{syn})}$ liegt im Bereich von 7–12 Hz, während $^2J_{\text{PvNC}(\textit{anti})}$ nur bei **4d**, **5d**, **f** aufgelöst werden konnte (vgl. dazu Lit. ^{7b}). $^3J_{\text{PvNCC}}$ zeigt für **5f** eine schwache Konformationsabhängigkeit ($J_{\textit{syn}} = 4.9$, $J_{\textit{anti}} = 2$ Hz), für **4f** dagegen keine ($J_{\textit{syn}} = J_{\textit{anti}} = 3$ Hz). Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **4c** bei 0°C bzw. von **5c** bei -30°C können keine ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen für die Isopropylgruppen aufgelöst werden, da diese Signale vermutlich aufgrund einer „langsam“ werdenden C–N-Rotation auch bei schon „eingefrorener“ P–N-Rotation ($T_c \approx +30^\circ\text{C}$ für Methin-C; Methyl-C spaltet nur schwach auf) stark verbreitert sind. Beim Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten der Rotamerenpaare **4g**(*E/Z*) und **5g**(*E/Z*) zeigt sich nur teilweise die genannte Relation zwischen Stellung und chemischer Verschiebung. Die Kohlenstoffsignale der Trimethylsilylgruppe und des tertiären C-Atoms der *tert*-Butylgruppe erscheinen in *syn*-Stellung bei tieferem Feld als in der *anti*-Stellung. Die $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Signale zeigen dagegen praktisch keine Verschiebung (Tab. 8, 10). Somit läßt sich bei **4h** und **5h** das jeweils zu tieferem Feld verschobene $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Signal der *syn*-Stellung zuordnen, zumal $^3J_{\text{PvNSiC}}$ im Gegensatz zu den Kohlenstoffsignalen der Ringmethylgruppen bei den exoständigen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen in keinem Fall aufgelöst werden konnte. Bei den exoständigen Alkylgruppen der silylierten Verbindungen **4e**, **g** und **5e**, **g** ist die konformative Abhängigkeit von

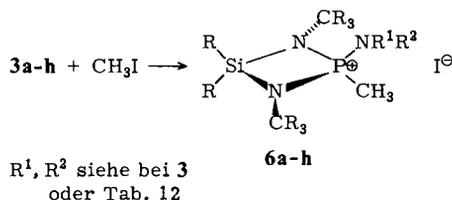
$^2J_{\text{P}^{\text{VNC}}}$ uneinheitlich. Unter der Voraussetzung, daß die voranstehend beschriebenen Konformationszuordnungen richtig sind, steht die Nichtauflösbarkeit von $^2J_{\text{P}^{\text{VNC}}(\text{anti})}$ bei **4e** und **5e** (*Z*-Form) in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der dialkylsubstituierten Derivate. In den *Z*-Rotameren **4g** und **5g** ist dagegen $^2J_{\text{P}^{\text{VNC}}(\text{anti})}$ mit 6.0 bzw. 8.7 Hz deutlich größer als $^2J_{\text{P}^{\text{VNC}}(\text{syn})}$ in den *E*-Rotameren (<2 bzw. 3.3 Hz). $^3J_{\text{P}^{\text{VNC}}}$ bei **4d,g(E/Z)** und **5d,g(E/Z)** liegt mit 2–5 Hz für die exoständigen Gruppen etwas tiefer als für die ringständigen (≈ 6 Hz) und ist wenig stereospezifisch.

Bei den ^{31}P -NMR-Spektren (Tab. 7, 9) fällt auf, daß bei der Substanzklasse **5** die Signale der Derivate mit sterisch anspruchsvollen Aminoresten (**5d–h**) im Gegensatz zu den P^{III} -Verbindungen deutlich zu höherem Feld verschoben sind (33.6–47.5 ppm) als die sterisch weniger aufwendig substituierten **5a–c** (51–54 ppm), während bei den Sulfiden ein solcher Trend nicht erkennbar ist. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Zunahme von Chalkogen-Aminosubstituent-Wechselwirkung in den sterisch anspruchsvoll substituierten Derivaten bei Anwachsen des Chalkogenatomradius. Die ^{31}P - ^{77}Se -Kopplung zeigt zwar keinen wesentlichen Unterschied zwischen *E*- und *Z*-Rotameren (**5b**: 4 Hz; **5g**: 9 Hz), dagegen ist eine kontinuierliche Abnahme von **5a** (830 Hz) nach **5h** (780 Hz) deutlich erkennbar. Für diesen Effekt lassen sich sowohl sterische^{20a)} (zunehmende Selen-Aminosubstituent-Behinderung) als auch elektronische Effekte^{20b)} (zunehmender +I-Effekt der Aminosubstituenten) verantwortlich machen. Das Vorliegen einer denkbaren Iminoform **A** bei den trimethylsilylsubstituierten Derivaten **4e,g,h** und **5e,g,h** konnte ausgeschlossen werden. (So ergibt die Oxidation von **3e,g,h** mit CCl_4 die Iminoderivate $\text{R}_2\text{Si}[\text{NCR}_3]_2\text{P}(\text{Cl})(=\text{NR}^2)$, deren ^{31}P -Signale im Bereich von ca. –20 bis –50 ppm, also deutlich hochfeldverschoben, liegen.)



b) Mit Methyljodid

Die Reaktion von λ^3, λ^3 -Diazadiphosphetidinen mit CH_3I wurde kürzlich erstmals beschrieben^{7f,21)}. Als Lösungsmittel für die Umsetzung von **3** mit überschüssigem CH_3I bei 0–20°C eignet sich am besten Acetonitril.



Die Phosphoniumiodide **6a–h** fallen als hydrolyseempfindliche, auch im Hochvakuum nur unter Zersetzung sublimierbare Pulver an, von denen das Bis(trimethylsilyl)amino-Derivat **6h**, das weitaus empfindlichste, nur in ca. 90proz. Reinheit (^1H -NMR) dargestellt werden konnte. Die *E/Z*-Isomeren **6g** dagegen konnten aus Acetonitril bei tiefen Temperaturen kristallin erhalten werden. Die exoständig *tert*-butylieren Vertreter **6f** und **6g(E)** spalten bereits bei Raumtemperatur in Lösung rasch (**6f**: ca.

30 min, **6g(E)**: einige Stunden), in Substanz etwas langsamer (einige Tage) Isobuten ab. **6g(Z)** ist in Substanz bei Raumtemperatur einige Wochen stabil, in Lösung ist jedoch schon nach 3 Tagen beginnende Isobutenabspaltung zu beobachten.

NMR-Spektren

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Methylgruppen am Ringsilicium (eine *cis-trans*-Zuordnung wurde nicht getroffen) und die der Ring-*tert*-Butylgruppen weisen bei **6a–h** in Lage und Kopplung keine wesentlichen Unterschiede zu **4a–h** und **5a–h** auf.

Einen interessanten Trend zeigt jedoch die neu eingeführte Methylgruppe am Phosphor, die im ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 12) bei 2.2–2.6 ppm, im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 13) bei 17–32 ppm jeweils als Dublett ($^2J_{\text{PH}} = 13.4–14.9$ Hz; $^1J_{\text{PC}} = 80.7$ bis 91.6 Hz) erscheint. Betrachtet man die Reihenfolge **6a–f**, so läßt sich sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum eine deutliche Tieffeldverschiebung des *P*-Methylsignals erkennen (Ausnahme **6e**). Die Vermutung, daß dafür die wachsende sterische Hinderung zwischen Aminosubstituenten und *P*-Methylgruppe verantwortlich ist, steht in Einklang mit Untersuchungen an acyclischen Aminophosphoniumiodiden²²⁾.

Da auch die Reaktion des Rotamerenpaares **3g(E/Z)** mit Methyljodid wie die Oxidation mit Schwefel und Selen (**4g(E/Z)**; **5g(E/Z)**) unter Konfigurationserhalt am Phosphoratom abläuft, läßt sich dieses Ergebnis wiederum am besten mit der Bildung des *E/Z*-Isomerenpaares **6g** erklären. Beide Isomeren stehen in Lösung nicht miteinander im thermischen Gleichgewicht (zumindest nicht NMR-spektroskopisch erkennbar), sondern zersetzen sich bei Raumtemperatur mit unterschiedlicher Geschwindigkeit unter Isobutenabspaltung. Das ^1H -NMR-Spektrum beider weist nur minimale Unterschiede auf, wobei jeweils das Signal des *syn*-ständigen Restes bei höherem Feld erscheint. Dem Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum von **6b** kann man wiederum unter der Annahme einer bevorzugten Population des *Z*-Rotameren (90%) entnehmen, daß $^3J_{\text{PH}}$ sowohl für R^1 als auch für R^2 in *syn*-Stellung etwa um 1.5 Hz größer als in *anti*-Stellung ist. In der *syn*-Position erscheint die Methylgruppe bei tieferem Feld, das Methinproton dagegen bei höherem Feld als in der *anti*-Position. In Anlehnung daran lassen sich die ^1H -NMR-Signale der exoständigen Gruppen in den Tieftemperaturspektren von **6a** und **c** zuordnen (^1H -Homoentkopplung für $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe bei **6c**). Die Hochtemperaturspektren ergeben bei **6a–c** gleiches Vorzeichen für $^3J_{\text{PH}(\text{syn})}$ und $^3J_{\text{PH}(\text{anti})}$. Die ^1H -NMR-Signale der exoständigen Gruppen in **6f** und **g** können analog **6g(E/Z)** versuchsweise zugeordnet werden. **6e**, das wiederum ausschließlich eine Isomerenform erkennen läßt (^1H -, ^{31}P -NMR, Tab. 12, 13), wird aufgrund der Befunde bei **3e–5e** ebenfalls die *Z*-Form zugeordnet. Hier beobachtet man jetzt noch zusätzlich zu $^3J_{\text{PH}}$ des Methinprotons von 17 Hz eine Kopplung $^4J_{\text{PNCCCH}}$ der Isopropylmethylprotonen von 0.4 Hz. Hochtemperatur-NMR-Untersuchungen konnten für **6e–h** wegen deren thermischer Labilität nicht durchgeführt werden.

Die *syn-anti*-Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale der exoständigen Gruppen wurde in ähnlicher Weise wie bei den Protonensignalen getroffen. Der Vergleich von *E*- und *Z*-Rotameren bei **6b** zeigt (Tab. 13), daß die Resonanzen *syn*-ständiger Kohlenstoffatome

Tab. 12. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten der Phosphoniumiodide **6a** - **h**. [R^cR'^cSi(N(CR₃)₂)₂]⁺P(CH₃)₂NR¹R²]⁻I⁻;
R¹ = R^c = R' = CH₃ (T = Tieftemperatur-, H = Hochtemperatur-Spektrum)

		¹ H ^{a)}										³¹ P ^{a)}					
Nr.	R ¹	R ²	Rot(°)	T(K)	δ CH ¹	δ CH ²	δ CH ³	δ CH ¹	δ CH ²	δ CH ³	δ PCH ₃	δ CH ₃ c/t	³ J _{PH} ¹	³ J _{PH} ²	² J _{PCH}	T(K)	δ
6a ==	CH ₃	CH ₃	T	233	2.78(d)	2.61(d)	2.24(d)	0.64(s)/0.59(s)	±11.2	± 9.8	14.9	293	46.8				
			H	363	2.76(d)		2.25(d)	0.66(s)/0.63(s)	10.3	14.8							
6b ==	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	Z(90)	233	3.90(dsept)	1.22(d)	2.34(d)	0.68(s)/0.65(s)	±10.5	±10.0	14.9	233	43.9				
			E(10)	233	4.05(dsept)	1.23(d)	2.32(d)	0.74(s)/0.62(s)	± 8.8	±11.5	14.6	233	45.4				
			H	353	3.95(dsept)	1.25(d)	2.66(d)	0.69(s)/0.67(s)	10.3	10.4	14.4	353	45.6				
6c ==	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	T	233	3.96	4.19	1.36(d)	1.43(d)	2.39(d)	0.73(s)/0.58(s)	±15.9	± 9.5	14.2				
			H	353	4.07		1.42(d)	2.39(d)	0.73(s)/0.61(s)	13.2	14.2	293	46.7				
					alles(dsept)												
6d ==	C(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	E(>90)	293	(dsept)4.12	1.61(s)	1.47(d)	2.40(d)	0.71(s)/0.60(s)	33.8	14.2	293	40.8 ^{b)}				
6e ==	Si(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	Z(>95)	293	(dsept)4.23	0.49(s)	1.49(dd ^{c)})	2.36(d)	0.64(s)/0.49(s)	17.0	14.3	293	47.3				
6f ==	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	T	253	1.74(s)	1.86(s)	2.59(d)	0.69(s)/0.59(s)			13.7	253	44.2				
6g ==	Si(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	Z(>99)	293	0.64(s)	1.75(s)	2.36(d)	0.72(s)/0.64(s)			13.8	273	40.4				
			E(>99)	293	0.65(s)	1.69(s)	2.54(d)	0.69(s)/0.69(s)			13.8	273	49.1				
6h ==	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	T	253	0.59(s)	0.61(s)	2.41(d)	0.74(s)/0.74(s)			13.4	253	40.1				

a) In CD₃CN (**6h** in CD₂Cl₂). - b) 38.3 (möglicherweise Z-Rotameres). - c) ⁴J_{PH}² = 0.4 Hz. δCH₃¹ = Dublett im Bereich von 1.23 - 1.43 ppm (bei **6f** Singulett) mit ⁴J_{PH}¹ = 0.7 Hz (bei **6d** 0.6, bei **6g**(Z) 0.8).

Tab. 13. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten^{a)} der Phosphoniumiodide **6a** - **h**. $[\text{R}'\text{R}''\text{Si}(\text{N}(\text{CR}_3)_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{NR}^1\text{R}^2]\text{I}$; $\text{R}' = \text{R}^c = \text{R}^f = \text{R}^g = \text{R}^h = \text{CH}_3$; R^1, R^2 siehe Tab. 12
(T = Tieftemperatur-Spektrum)

Nr.	Rot(%)	T(K)	δ_{NC^1}	δ_{NC^2}	δ_{NMC^1}	δ_{NMC^2}	δ_{PC}	δ_{NC^f}	$\delta_{\text{CH}_3^f}$	$\delta_{\text{Si}^c/t}$	$^2\text{J}_{\text{PC}^1}$	$^2\text{J}_{\text{PC}^2}$	$^3\text{J}_{\text{PC}^1}$	$^3\text{J}_{\text{PC}^2}$	$^1\text{J}_{\text{PC}^1}$	$^1\text{J}_{\text{PC}^2}$	$^2\text{J}_{\text{PC}^f}$	$^3\text{J}_{\text{PC}^f}$	$^3\text{J}_{\text{PC}^r}$	$^3\text{J}_{\text{PC}^c/t}$
6a ^{b,c)}	T	243	37,9(d)	35,4(d)	M=C,Si	16,7(d)	53,4(d)	31,8(d)	3,7(d)/2,8(d)	6,9	3,0	90,0	1,0	5,9	1,0/3,5					
6b	Z(90)	243	50,2(d)	25,7(d)	20,7(d)	16,8(d)	53,7(s)	31,9(d)	3,5(s)/3,1(d)	5,9	3,8	2,0	2,0	91,6	5,9	3,9				
6c	E(10) c)	243 353	46,4(d) 50,4(br)	26,9(d) 26,4(br)	20,2(d) 20,8(s)	17,3(d) 17,6(d)	53,8(s) 54,2(s)	32,5(d) 32,2(d)	3,9(s)/2,8(d) 3,8(s)/3,4(d)	3,0	6,0	2,0	2,0	90,8	5,9	3,9				
6d	T	243	50,8(d)	47,6(d)	24,1(d)	23,5(d)	18,4(d)	54,1(s)	32,0(d)	3,9(s)/3,3(d)	7,9	4,4	3,4	2,5	89,6	5,4	3,0			
6e	E(>90)	293	64,9(s)	53,0(d)	29,7(s)	24,2(s)	25,3(d)	55,1(s)	32,7(d)	4,6(d)/3,5(d)	4,9	4,9	85,6	4,9	3,0/2,0					
6f	Z(>95)	293		49,0(s)	5,3(d)	24,3(d)	21,9(d)	54,5(d)	32,3(d)	3,7(s)/3,8(d)	1,7	3,4	85,1	1,7	5,2	4,3				
6g	T	253	66,4(d)	65,4(s)	36,4(d)	35,3(d)	31,7(d)	55,1(d)	32,6(d)	3,4(d)/4,1(d)	5,9	3,0	3,0	80,7	2,0	4,9	2,0/3,0			
6h	Z(>99)	273		64,8(s)	8,2(s)	34,6(d)	28,9(d)	55,0(s)	32,6(d)	5,1(s)/4,0(s)	3,9	3,9	80,7	5,9						
6i	E(>99)	273		63,5(d)	8,3(s)	33,5(d)	26,5(d)	54,8(s)	32,6(d)	4,4(s)/3,5(s)	3,9	3,9	88,6	5,9						
6j	T	253			5,9(s)	5,9(s)	25,8(d)	54,4(s)	32,6(d)	4,7(s)/4,3(s)			85,6	5,9						

a) In CD_3CN (**6h** in CD_2Cl_2). - b) Auflösung 0,5 Hz/Pkt. - c) Hochtemp.-Spektrum nicht erreicht.

gegenüber denen der *anti*-ständigen tieffeldverschoben sind. $^2J_{PC}$ ist in der *syn*-Position mit ≈ 6 Hz etwas größer als in der *anti*-Position; $^3J_{PC}$ dagegen erscheint stereounspezifisch. Aufgrund des zu tiefen Siedepunktes von Acetonitril konnten von **6a**–**c** keine scharfen Hochtemperatur- ^{13}C -NMR-Signale erhalten werden, weshalb keine Aussagen über die relativen Vorzeichen der Tieftemperatur-Kopplungen möglich sind. Beim *E/Z*-Isomerenpaar **6g** liegen die Kohlenstoffsignale der *syn*-ständigen Gruppen analog zu den Protonensignalen bei höherem Feld als die der *anti*-ständigen Gruppen. In Übereinstimmung mit **6b** weist das Signal des *syn*-ständigen tertiären Kohlenstoffatoms die größere $^2J_{PC}$ (ca. 6 Hz) auf. Die Äquivalenz der $(CH_3)_3Si$ -Signale bei **6h** ist zufällig (vgl. 1H -NMR). $^3J_{PNCC}$ ist auch bei **6f**–**h** stereospezifisch, $^3J_{PNSiC}$ konnte nur bei **6e** (1.7 Hz) aufgelöst werden.

Bemerkenswert bei den ^{31}P -NMR-Spektren (Tab. 12) ist der große Unterschied der chemischen Verschiebung bei **6g**(*E/Z*) (ca. 9 ppm) und **6b** (1.5 ppm).

Thermolyse- und Methanolyse-Verhalten der Substanzklassen 3–6

a) Thermolyse

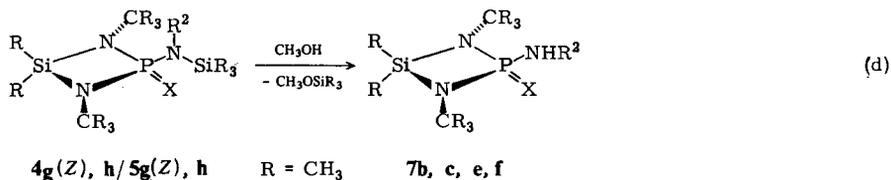
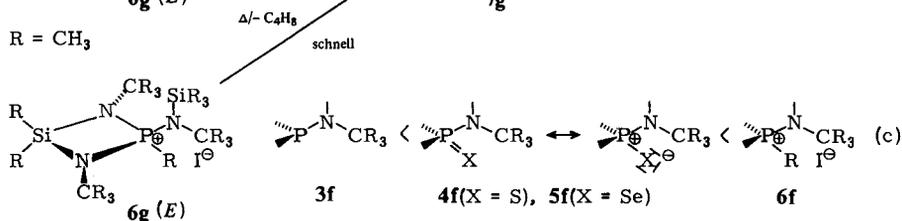
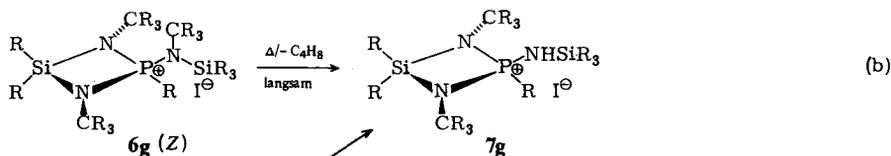
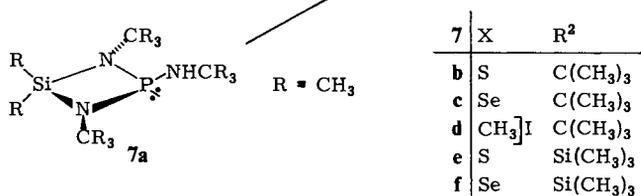
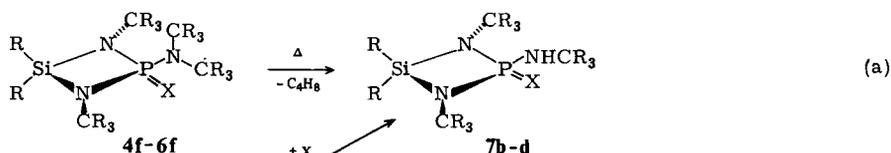
Während $Cl_2Si[NSiR_3]_2PN(SiR_3)(CR_3)$, $R = CH_3$ ^{12d}, erst bei 200–250 °C Isobuten aus der CR_3 -Gruppe abspaltet, gelingt dies bei sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylphosphiten²³) und Tri-*tert*-butylmethylenphosphoran²⁴) teilweise schon bei Raumtemperatur.

Die Thermolyse von **3f**, das insgesamt vier *tert*-Butylgruppen enthält, führt nach 1.5stündigem Erhitzen auf 300 °C (die Abspaltung des Isobutens, das IR- und 1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, beginnt hier erst bei 270 °C) nur zur Abspaltung einer der beiden exoständigen *tert*-Butylgruppen (1H -, ^{13}C -NMR). Die Konstitution von **7a** ($R_2Si[NCR_3]_2PNHCR_3$, $R = CH_3$) ist durch seine Überführung in **7b**–**d** (nachstehend) gesichert. Bei den Substanzen **4**–**6f** ist die Neigung zur Olefinabspaltung noch verstärkt. Sulfid **4f** und Selenid **5f** entwickeln in Substanz wie in Lösung (Cyclosilan) ab etwa 150 °C Isobuten, das Phosphoniumsalz **6f** sogar schon bei Raumtemperatur.

7b–**d** sind zusätzlich durch Oxidation von **7a** (im NMR-Röhrchen durchgeführt; Identität durch 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren abgesichert) sowie durch Methanolyse von **4g**–**6g** zugänglich (Gleichungen (a)–(d)). Bemerkenswert ist der Stabilitätsunterschied zwischen den *E/Z*-Isomeren **6g**. Während **6g**(*Z*) bei Raumtemperatur in Substanz innerhalb von zwei Wochen oder in Acetonitril gelöst während einiger Tage nur geringe Mengen (1H -NMR: wenige Prozent) Isobuten abspaltet, zersetzt sich **6g**(*E*) unter den gleichen Bedingungen innerhalb von 3–4 Tagen bzw. in einigen Stunden vollständig (d. h. deutlich bevorzugte Abspaltungstendenz der *syn*-ständigen *tert*-Butylgruppe). Erhitzt man dagegen die Lösung beider Isomeren in Acetonitril etwa 5 Minuten auf ca. 80 °C, so ist die C_4H_8 -Abspaltung in beiden Fällen vollständig (Gleichung (b)).

Insgesamt nimmt die Neigung zur Olefinabspaltung in der voranstehenden Reihenfolge (**6f** > **4f**, **5f** > **3f**), d. h. mit Zunahme der positiven Ladung am Phosphor zu (Gleichung (c)). Offensichtlich spielt auch die sterische Hinderung innerhalb der Aminogruppe eine entscheidende Rolle, da bei den di-*tert*-butylaminosubstituierten Ver-

tretern **3f**–**6f** in keinem Fall die Abspaltung der zweiten $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppe beobachtet werden konnte. Bei den Phosphoniumsalzen **6f** und **6g(E)** ist möglicherweise die gegenseitige Behinderung der *syn*-ständigen $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - mit der $\text{P}-\text{CH}_3$ -Gruppe für die besondere Instabilität dieser Substanzen verantwortlich. Ob die C_4H_8 -Abspaltung dabei nach einem intra- oder intermolekularen Mechanismus (evtl. Lösungsmittelbeteiligung) verläuft (bei *tert*-Butylphosphiten^{23c}) und $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_3\text{P}=\text{CH}_2$ ²⁴) werden fünfgliedrige Übergangszustände diskutiert), muß offen bleiben.



b) Methanolyse

Während die Methanolyse des λ^3 -Diazaphosphasiletidingerüsts (exemplarisch für **3f** durchgeführt) bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde zum vollständigen Ringabbau unter Spaltung aller Si- und P-N-Bindungen führt $[\text{HN}(\text{CR}_3)_2, \text{P}(\text{OR})_3, \text{H}_2\text{NCR}_3$ und $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR})_2$, $\text{R} = \text{CH}_3$, wurden durch Zusatz authentischer Proben ^1H -

NMR-spektroskopisch identifiziert], ist das λ^5 -Gerüst der Sulfide **4** und Selenide **5** Methanol gegenüber recht stabil. Als äußerst empfindlich erweist sich demgegenüber die N–Si-Bindung der exoständigen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe in den *Z*-Rotameren **4g** und **5g** sowie in **4h** und **5h**, wobei die Hydrolyseanfälligkeit bei letzteren noch deutlich gesteigert ist.

So tritt in toluolischer Lösung mit überschüssigem Methanol augenblickliche und vollständige Spaltung gemäß Gleichung (d) ein. Die gleichen Produkte entstehen bei Einwirkung von Luftfeuchtigkeit, z. B. beim längeren Stehenlassen unzureichend abgedichteter NMR-Proben. Aufgrund des schnellen und nahezu quantitativen Reaktionsverlaufes eignet sich das Methanolysieverfahren wesentlich besser zur Darstellung von **7b** und **c** als die Thermolyse von **4f** und **5f**. Bemerkenswert ist wiederum der extreme Stabilitätsunterschied zwischen *E*- und *Z*-Isomerem (vgl. dazu Gleichung (b)); man denke sich R durch X = S, Se ersetzt). Die *E*-Rotameren **4g** und **5g** zeigen bei -20°C in methanolhaltiger (ca. 20%) toluolischer Lösung wochenlang keine Veränderung, während die *Z*-Rotameren **4g** und **5g** unter den gleichen Bedingungen augenblicklich die NH-Produkte (Gleichung (d)) bilden. Bei Raumtemperatur verläuft die Methanolyse der *E*-Rotameren **4g** und **5g** zu **7b** und **7c** genauso schnell wie die *E/Z*-Isomerisierung unter methanolfreien Bedingungen, so daß die Si–N-Bindung der *E*-Rotameren wahrscheinlich auch bei Raumtemperatur methanolysestabil ist. Offensichtlich ist die im *E*-Rotameren *anti*-ständige $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe – im Gegensatz zur *Z*-Form – durch die sperrigen Ring- $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppen gegen einen nucleophilen Angriff gut abgeschirmt. Da **4e** und **5e** (mit großer Wahrscheinlichkeit *Z*-Form) in methanolhaltiger (ca. 20%) toluolischer Lösung bei Raumtemperatur erst nach ca. 8 Tagen vollständig methanolysiert sind (im ^1H -NMR-Röhrchen durchgeführt) und bei **7e** und **f** (Gleichung (d)) auch in kochender methanolhaltiger Lösung keine Abspaltung der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe zu beobachten ist, kann man bei **4g** und **5g(Z)** sowie **4h** und **5h** die starke sterische Hinderung innerhalb der exoständigen Aminogruppe als Grund für die Empfindlichkeit der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe annehmen. Denkbar ist weiterhin, daß das Chalkogenatom durch Überlappung besetzter, nichtbindender Orbitale mit „freien“ d-Orbitalen am Silicium einen „Lockerungseffekt“ auf die Si–N-Bindung ausübt.

Weniger einheitlich verläuft dagegen die Methanolysereaktion bei den Phosphoniumsalzen **6g–h**, da die gebildeten NH-Verbindungen mit Methanol weiterreagieren (wahrscheinlich unter Spaltung des Ringgerüsts). **6g(Z)** reagiert bei Raumtemperatur nur langsam in methanolhaltigem (ca. 10%) Acetonitril (diese Tatsache kann als Stütze des voranstehend beschriebenen „Lockerungseffektes“ angesehen werden), wobei sich nach ca. 24 h im Methanolysat hauptsächlich **7d** (^1H -, ^{31}P -NMR) befindet, das auch bei der Thermolyse von **6f** entsteht. **6g(E)** ergibt unter den gleichen Bedingungen unter Isobutenabspaltung **7g** (Gleichung (b)), das sich in Methanol jedoch ebenfalls langsam zersetzt.

NMR-Spektren

Bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Signalen der Ringgruppen zeigen die NH-Derivate **7a–g** keine wesentlichen Unterschiede zu den entsprechenden disubstituierten Verbindungen (Tab. 2, 3, 7–10, 12, 13). Bei der Diskussion der NMR-Resonanzen der exoständigen

Tab. 14. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Thermolyse- und Methanolyseprodukte 7a - g. $\text{R}^c\text{R}^s[\text{N}(\text{CR}_3)_2\text{P}(\text{X})\text{NHR}^1]$,
 $\text{R}^t = \text{R}^c = \text{R}^s = \text{CH}_3$ (Lm = Lösungsmittel)

Nr.	R ¹	X	T(K)	Lm	^1H										$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^a$	
					δCH_3^1	δNH	δPCH_3	δCH_3^r	δCH_3^t	$\delta \text{CH}_3^c/t$	$^4\text{J}_{\text{PH}}^1$	$^2\text{J}_{\text{PHH}}^1$	$^2\text{J}_{\text{PCH}}^1$	$^4\text{J}_{\text{PH}}^r$		$^1\text{J}_{\text{PSe}}$
7a	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	÷	293	C_6D_6	1.26(d)	2.17(d)		1.26(d)			0.38(s)/0.33(s)	1.4	6.3		0.8	116.8
7b	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	S	293	C_7D_8	1.14(d)	3.10(d)		1.41(d)			0.34(s)/0.20(s)	0.6	11.1		0.6	51.6
7c	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Se	293	C_7D_8	1.12(d)	3.35(d)		1.44(d)			0.35(s)/0.19(s)	0.6	16.1		0.6	38.1 806
7d	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	CH_3I	293	CD_2Cl_2	1.55(s)	6.35(d)	2.31(d)	1.41(d)			0.65(s)/0.60(s)	19.0	14.6		0.5	32.3
7e	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	S	293	C_7D_8	0.33(s)	2.29(d)		1.36(d)			0.31(s)/0.16(s)	9.8			0.7	55.8
7f	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	Se	293	C_7D_8	0.31(s)	2.67(d)		1.38(d)			0.26(s)/0.16(s)	9.0			0.7	42.2 795
7g	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	CH_3I	293	CD_3CN	0.38(s)	5.68(br)	2.16(d)	1.35(d)			0.71(s)/0.63(s)	14.9			0.7	41.7

a) T(K) und Lm wie bei ^1H .

Tab. 15. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Thermolyse- und Methanolyseprodukte 7a - g. $\text{R}^c\text{R}^s[\text{N}(\text{CR}_3)_2\text{P}(\text{X})\text{NHR}^1]$,
 $\text{R}^t = \text{R}^c = \text{R}^s = \text{CH}_3$ (Lm = Lösungsmittel)

Nr.	R ¹	X	T(K)	Lm	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$										$^3\text{J}_{\text{PC}}/t$	
					δNC^1	δNMC^1 M=C,Si	δPC	δNC^r	δCH_3^r	$\delta \text{Si}^c/t$	$^2\text{J}_{\text{PC}}^1$	$^3\text{J}_{\text{PC}}^1$	$^1\text{J}_{\text{PC}}$	$^3\text{J}_{\text{PC}}^r$		
7a	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	÷	293	C_6D_6	51.2(d)	33.3(d)		50.5(d) ^{a)}	33.1(d)		5.8(s)/8.9(d)	12.8	9.8		7.9	3.0
7b	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	S	293	C_7D_8	53.4(d)	31.8(d)		53.2(s)	31.8(d)		4.3(s)/3.8(d)	6.1	6.1		6.1	3.7
7c	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Se	293	C_7D_8	54.5(d)	31.7(d)		53.6(s)	31.8(d)		4.2(s)/4.3(d)	10.8	6.0		6.0	3.0
7d	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	CH_3I	293	CD_3CN	56.1(d)	31.3(d)	20.5(d)	54.5(s)	32.4(d)		3.4(s)/3.9(d)	5.9	3.9		91.6	5.9 3.0
7e	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	S	293	C_7D_8		1.8(s)		52.9(s)	31.9(d)		3.4(s)/4.7(s)				6.1	
7f	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	Se	293	C_7D_8		1.8(s)		53.3(s)	31.8(d)		3.3(s)/5.9(s)				6.1	
7g	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	CH_3I	293	CD_3CN		1.6(d)	21.4(d)	54.1(s)	32.4(d)		4.3(s)/3.6(d)	2.0			89.6	5.9 4.0

a) $^2\text{J}_{\text{PC}} = 9.8 \text{ Hz}$.

Gruppen stellt sich zunächst die Frage, ob – bzw. wie stark – die exo-N–P-Bindung rotationsbehindert ist. Im allgemeinen liegen die $^1\text{H-NMR}$ -Koaleszenztemperaturen von P–NHR-Rotameren unterhalb von -100°C ^{3e,m,6d}). Es ist somit nicht verwunderlich, daß die Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **7a–g** in $[\text{D}_8]$ Toluol (bis -80°C) oder $[\text{D}_3]$ Acetonitril (bis -40°C) keinen Hinweis auf diskrete Rotamere geben. Jedoch muß prinzipiell außer einer „schnellen“ P–N-Rotation auch eine starke Verschiebung der relativen Rotamerenpopulationen in Erwägung gezogen werden, d. h. eines der beiden Rotameren ist möglicherweise NMR-spektroskopisch nicht sichtbar.

Somit können keine verlässlichen Aussagen über die entsprechenden Energiebarrieren gemacht werden. Bei **7a** sprechen die relativ große $^4J_{\text{PH}} = 1.4$ Hz der exoständigen $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppe und die kleine $^2J_{\text{PNH}} = 6.3$ Hz (in $\text{F}_2\text{P}-\text{NH}_2$ besitzen die Protonen der Aminogruppe eine mittlere $^2J_{\text{PNH}} = 19.8$ Hz²⁵) sowie sterische Überlegungen für eine Bevorzugung der Z-Form ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppe ekliptisch zum „freien“ Elektronenpaar). $^2J_{\text{PNC}}$ ist mit 12.8 Hz dagegen wenig aussagekräftig. Die relativ großen $^2J_{\text{PvNC}}$ -Kopplungen der exoständigen $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppen bei **7b–d** weisen darauf hin, daß die Z-Konformation auch hier bevorzugt wird. ASIS-Daten können hier aufgrund der möglichen intermolekularen Beweglichkeit des NH-Protons keine verlässlichen Anhaltspunkte liefern.

Die IR-Spektren zeigen sowohl in festem (KBr) wie in gelöstem Zustand (Hexan bzw. CCl_4) nur breite $\nu(\text{NH})$ -Banden bei ca. 3300 cm^{-1} und ergeben somit ebenfalls keinen Hinweis auf die relativen Populationen der Rotameren. Ihre Lage sowie die NMR-Daten zeigen, daß eine denkbare Amin/Imin-Tautomerie gemäß $\text{>P(X)NHR}^1 \rightleftharpoons \text{>P(XH)(=NR}^1)$ vollständig auf der Aminseite liegt.

Bei den $^{31}\text{P-NMR}$ -Signalen (Tab. 14) fällt auf, daß – verglichen mit **7b–d** – die Signale der silylierten Vertreter **7e–g** bei tieferem Feld erscheinen.

P–N-Rotationsbarrieren

Ausgehend von der Annahme, daß bei einer Rotation um die P–N-Bindung zwei stabile Konformationen (Energien minima) erreicht werden, kann der Verlauf der freien Enthalpie G wie folgt skizziert werden (Abb. 7).

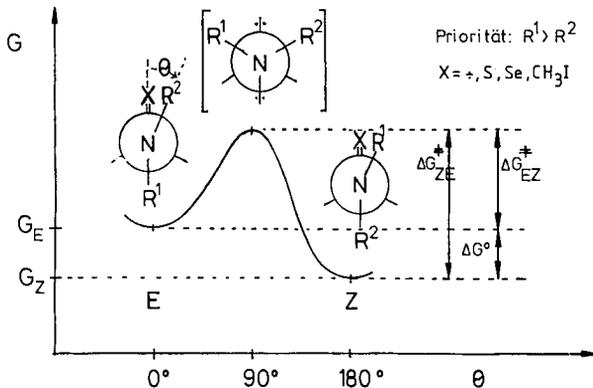


Abb. 7. Skizzenhafter Verlauf der freien Enthalpie G bei **3g–6g**(E/Z)

Tab. 16. Freie Aktivierungsenthalpien der P - N-Rotation bei $R_2Si[NCR_3]_2P(X)NR^2(3-6)$, R = CH₃ (Lm = Lösungsmittel)

Nr.	R ¹	R ²	X	Tc(K)	$\Delta G^{\ddagger}_{EZ,Tc}$ [kcal/mol]	$\Delta G^{\ddagger}_{ZE,Tc}$	Methode ^{a)}	beob. ¹ H-NMR-Signale	$\Delta\nu$ [Hz]	Z : E(%) ^{b)}	Lm
3a	CH ₃	CH ₃	≠	298	14.6		A1	R ^{1,2} , (³¹ P)	56.2		C ₇ D ₈
4a	"	"	S	294	13.9		A1	R ^{1,2} , (³¹ P)	134.4		"
5a	"	"	Se	291	13.7		A1	R ^{1,2} , (³¹ P)	146.3		"
6a	"	"	CH ₃ I	333	16.7		A1	R ^{1,2} , (³¹ P)	32.6		CD ₃ CN
3b	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	≠	301	14.9	16.2	A2	R ² , (³¹ P)	42.9	90 : 10	C ₇ D ₈
				301	14.9	16.3	A3	R ²			
4b	"	"	S	285	13.5	14.8	A2	R ² , (³¹ P)	126.8	92 : 8	"
				285	13.4	14.8	A3	R ²			
5b	"	"	Se	286	13.5	14.8	A2	R ² , (³¹ P)	136.4	92 : 8	"
				286	13.4	14.7	A3	R ²			
6b	"	"	CH ₃ I	291	15.2	16.5	A2	R ² , (³¹ P)	10.1	90 : 10	CD ₃ CN
				291	15.2	16.4	A3	R ²			
3c	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	≠	357	17.7 ^{c)}		A1	R ^{1,2} (CH ₃) ^{b)}	47.6		C ₇ D ₈
4c	"	"	S	315	14.6 ^{c)}		A1	R ^{1,2} (CH) ^{b)} , (³¹ P)	208.2		"
5c	"	"	Se	321	14.9 ^{c)}		A1	R ^{1,2} (CH) ^{b)} , (³¹ P)	220.0		"
6c	"	"	CH ₃ I	327	16.2 ^{c)}		A1	R ^{1,2} (CH) ^{b)} , (³¹ P)	45.6		CD ₃ CN
3d	C(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	≠	404	21.6	22.7	A2	SIR	8.1	80 : 20	Cystill ^{d)}
4d	"	"	S	376	20.6	20.0	A2	SIR	8.6	30 : 70	C ₇ D ₈
5d	"	"	Se	383	20.7	20.1	A2	SIR	12.6	30 : 70	C ₇ D ₈
6d	"	"	CH ₃ I ^{e)}							Z>90	CD ₃ CN

Tab. 16 (Fortsetzung)

3 - 6e	Si(CH ₃) ₃ CH(CH ₃) ₂ e)								>95 : 5	C ₇ D ₈
3f	C(CH ₃) ₃ C(CH ₃) ₃ †	>493	A1	R ^{1,2}	10.0					C ₁₀ D ₈
4, 5f	" " S, Se	>463	A1	R ^{1,2}	~130.0					"
3g(E/Z)	Si(CH ₃) ₃ C(CH ₃) ₃ †	353 ^f	B1	R ²				87 : 13 ^{g)}		Cysil ^{d)}
4g(E/Z)	" " S	296 ^{h)}	B2	R ²	>25.8			>99 : 1		C ₇ D ₈
5g(E/Z)	" " Se	296 ^{h)}	B2	R ²	>25.4			>99 : 1		"
3h	Si(CH ₃) ₃ Si(CH ₃) ₃ †	>473	A1	R ^{1,2}	35.0					C ₁₀ D ₈
4, 5h	" " S, Se	>453	A1	R ^{1,2}	~30.0					Cysil ^{d)}

a) Siehe exp. Teil. - b) Gleichgewichtspopulationen. - c) Vernachlässigung der ³J_{HH}-Kopplung. ΔG[‡]-Berechnung wie bei Singulett; Fehler daher möglicherweise > ± 0.2 kcal/mol. - d) Cyclosilan. - e) ΔG[‡] nicht bestimmbar, da nur Z-Form (bei 3e - 6e X = †, S, Se, CH₃l). - f) Umlagerungstemperaturbereich: 353 - 413 K, alle 10 K, ΔS_{EZ}[‡] = -20, ΔS_{ZE}[‡] = -24 cal · K⁻¹ · mol⁻¹. - g) Mittelwert der Umlagerungen in Cyclosilan. - h) Umlagerungstemperatur, keine Temperaturabhängigkeit bestimmbar.

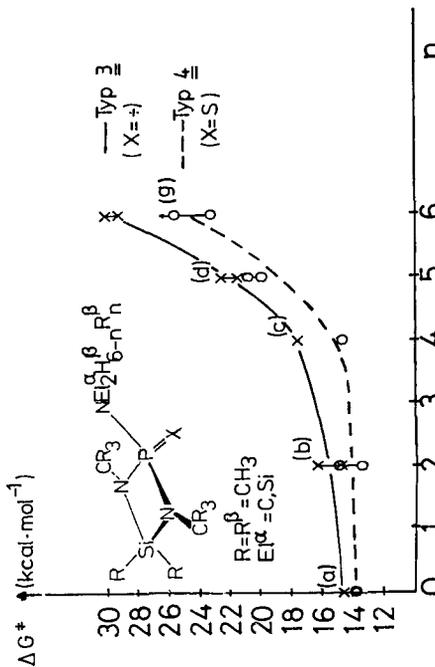


Abb. 8. Korrelation von ΔG[‡] und exo-Substituentengröße n bei den Diazaphosphorimidinen des Typs 3 und 4

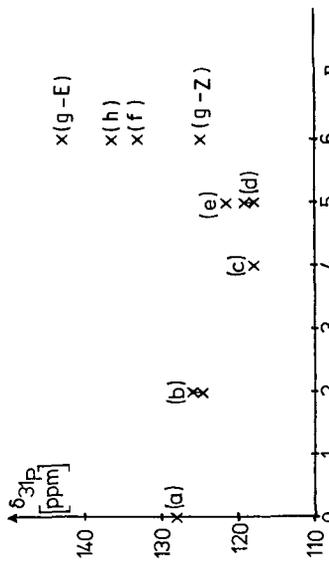


Abb. 9. Korrelation von ³¹P-NMR-Verschiebung und exo-Substituentengröße bei den λ³-Diazaphosphorimidinen 3

$R^1 = R^2$ führt zu identischen Konformeren und damit zu $\Delta G^\circ = 0$. Für $R^1 \neq R^2$ besitzen die beiden Rotameren *E* und *Z* verschiedene Energieinhalte G_E und G_Z . Daraus ergeben sich zwei unterschiedliche Aktivierungsbarrieren ΔG_{EZ}^\ddagger und ΔG_{ZE}^\ddagger (siehe dazu auch exp. Teil).

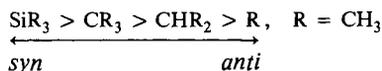
Diskussion der Energiewerte

Die freien Aktivierungsenthalpien der P–N-Rotation in den Diazaphosphasiletidinen des Typs **3–6** sind in Tab. 16 zusammengestellt, ihre Abhängigkeit von der Größe der exocyclischen Substituenten für **3** ($X = \div$) und **4** ($X = S$) kann Abb. 8 entnommen werden. Als Maß für die Substituentengröße wurde die Gesamtzahl *n* der β -ständigen Methylgruppen am exocyclischen Stickstoffatom gewählt.

Abb. 8 zeigt, daß bis $n = 4$ ($R^1 = R^2 = CH(CH_3)_2$) nur ein schwacher Anstieg der ΔG^\ddagger -Werte zu verzeichnen ist, der bei $n = 5$ und 6 jedoch stark zunimmt, was deutlich die sterische Natur der P–N-Rotationsbarrieren sowohl in den P^{III} -Derivaten ($X = \div$) als auch den Chalkogeniden ($X = S, Se$; die Kurve für letztere stimmt mit der für die Sulfide fast überein) dokumentiert.

λ^3 -Diazaphosphasiletidine **3**

Der Vergleich der *Z/E*-Rotamerengleichgewichtslage in den unsymmetrisch substituierten Verbindungen **3b, d, e** und **3g(E/Z)** läßt erkennen, daß nicht nur der Übergangszustand, sondern auch die Grundzustände sterisch beeinflußt sind. Jeweils der kleinere Substituent nimmt aufgrund der geringen sterischen Hinderung mit den Ringgruppen bevorzugt die *anti*-Position ein, was zu der Reihenfolge führt:



Obwohl die starke Bevorzugung der *syn*-Position für die $(CH_3)_3Si$ -Gruppe rein sterisch begründet werden kann (Si-Bindung länger als C-Bindung \rightarrow größere Gesamt-raumerfüllung), ist das Vorliegen elektronischer Effekte nicht auszuschließen. Im Gegensatz zu den Aminodichlorphosphanen **1** (S. 2077) wirkt hier die $(CH_3)_3Si$ -Gruppe auf den Übergangszustand der P–N-Rotation vorwiegend sterisch, da ihr Beitrag zur Barriere (Tab. 16), wie der Vergleich der ΔG^\ddagger -Werte von **3g(E/Z)** mit **3d** zeigt, um mehr als $7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ größer als der der Isopropylgruppe ist. Die bei **3g(E/Z)** ermittelten Rotationsbarrieren von 29.2 und $30.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ sind die höchsten bisher dafür gemessenen Werte (vgl. dazu den bei $[(R_3Si)_2NPNSiR_3]_2$, $R = CH_3$, abgeschätzten Wert von $> 27 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^{5a}). Eine interessante Korrelation findet man zwischen Anwachsen der ΔG^\ddagger -Werte mit *n* und der Abhängigkeit der ^{31}P -NMR-Verschiebungen von *n* bei **3a–h** (Abb. 9).

Während sich die schwache Hochfeldverschiebung von $n = 0–4$ einem zunehmenden +I-Effekt der exoständigen Substituenten zuschreiben läßt, rührt die Tieffeldverschiebung von $n = 4–6$ vermutlich von der stark zunehmenden sterischen Belastung der P–N-Bindung her (vgl. dazu Lit. ^{13b,26} sowie Diskussion der ^{31}P -NMR-Daten).

λ^5 -Diazaphosphasiletidinchalkogenide 4 und 5

Beim Vergleich der ΔG^\ddagger -Werte der P^{III} -Derivate **3** mit denen der Chalkogenide **4** und **5** (Tab. 16) fällt auf, daß mit der Oxidation hier generell eine Senkung der P–N-Rotationsbarriere verbunden ist (Abb. 8; vgl. dazu auch Lit.⁷⁰); für ein Gegenbeispiel siehe Lit.²⁷).

Die Senkung der Barriere ist möglich durch a) Stabilisierung des Übergangszustandes, b) Destabilisierung der Grundzustände (analoge Betrachtungen für C–N-Rotationsbarrieren findet man in Lit.²⁸), S. 143). Für a) können folgende Gründe angeführt werden: Zum einen ist zu erwarten, daß die Winkelspannung am Phosphor, die durch die sterische Hinderung zwischen ring- und exoständigen Gruppen im Übergangszustand hervorgerufen wird, durch die mit der Oxidation einhergehenden Umhybridisierung am Phosphoratom ($s + p^3 \rightarrow sp^3$; vgl. dazu Lit.²⁹) verringert wird. Zum anderen sollte die Elektronenpaarabstoßung abnehmen, da der Phosphor in den Chalkogeniden nur noch bindende Elektronenpaare besitzt (vgl. dazu Lit.³⁰). Eine Verringerung von ($p \rightarrow d$) π -Anteilen erscheint weniger wahrscheinlich, da sich der P–N-Bindungsabstand bei der Oxidation normalerweise verkürzt^{29a,31}.

Zu b): Eine Destabilisierung der beiden Grundzustände der P–N-Rotation (bei symmetrischer *N*-Substitution sind diese identisch) könnte durch sterische Hinderung zwischen Chalkogenatom und *syn*-Substituent hervorgerufen werden (vgl. dazu die Kristallstruktur von $[R_2NP(S)NCR_3]_2$, $R = CH_3$, mit einem C–S-Abstand von 322 pm¹⁵). Bei unsymmetrischer Substitution am exoständigen Stickstoffatom sollten die beiden Grundzustände unterschiedlich destabilisiert werden, was sich in einer Änderung der relativen Rotamerenpopulation äußert. Für die weniger aufwendig substituierten Verbindungen **4a–c** und **5a–c** sind danach im wesentlichen die unter a) aufgeführten Gründe für die Senkung der P–N-Rotationsbarriere verantwortlich, da sich das Rotamerenverhältnis bei unsymmetrischer *N*-Substitution weder bei Oxidation noch bei Variation des Chalkogens ändert (vgl. **3b** mit **4b** und **5b**). Beim Rotamerenpaar **3g(E/Z)** dagegen wird durch die Oxidation zu **4g, 5g(E/Z)** das *E/Z*-Rotamerengleichgewicht extrem auf die *Z*-Seite verschoben. Die starke Destabilisierung der *E*-Form rührt vermutlich von einer sterischen Hinderung zwischen *syn*-ständiger $(CH_3)_3C$ -Gruppe und Chalkogenatom her (vgl. dazu *E/Z*-Verhältnis in **4d** \rightarrow **5d**), während die $(CH_3)_3Si$ -Gruppe bei *syn*-Stellung (*Z*-Form) möglicherweise aufgrund sterischer und/oder elektronischer Effekte stabilisiert ist. Dafür spricht auch, daß beim Wechsel des Chalkogenatoms von Schwefel zu Selen eine weitere Destabilisierung der *E*-Form bzw. eine Senkung der *E* \rightarrow *Z*-Isomerisierungsbarriere um 0.4 kcal \cdot mol⁻¹ (Halbwertszeiten in Toluol: **4g(E)** ($X = S$): 279 min, **5g(E)** ($X = Se$) 154 min) eintritt.

Phosphoniumsalze 6 der Diazaphosphasiletidine

Die P–N-Rotationsbarrieren von **6a–c** – die von **6e–h** sind wegen Zersetzung bei höheren Temperaturen nicht zugänglich – liegen mit ΔG^\ddagger -Werten um 16 kcal \cdot mol⁻¹ (vgl. Lit.⁷⁰) ca. 2–3 kcal \cdot mol⁻¹ höher als die entsprechenden Chalkogenide (Tab. 16). Als Grund dafür wäre eine Verstärkung der ($p \rightarrow d$) π -Bindungsanteile denkbar, die durch die positive Ladung am Phosphor hervorgerufen wird (vgl. zu dieser Problematik Lit.³²), S. 54). Da bei **6b** das *E/Z*-Gleichgewicht dem von **3b** entspricht,

scheint die *P*-Methylgruppe hier keinen wesentlichen Einfluß auf die Grundzustände auszuüben. ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen (Tab. 12, 13) sprechen jedoch dafür, daß bei den Phosphoniumsalzen mit voluminöseren Substituenten R^1 , R^2 eine sterische Wechselwirkung auftritt.

Dem *Verband der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Untersuchungen wurden in einer N_2 -Schutzgasatmosphäre unter Verwendung absol. Lösungsmittel durchgeführt. – ^1H -NMR-Spektren: Geräte Varian EM 360 und EM 390 sowie Bruker WP 200. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und temperaturabhängige Spektren: FT-Gerät WP 200, Firma Bruker. Hochfeldverschiebung bedeutet negativer Wert. Als Zuordnungshilfen wurden homoentkoppelte ^1H -NMR- und selektiv protonenentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen. Die Simulation der temperaturabhängigen Spektren wurde mit dem Programm DNMR-3³³) am TR 440 des regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Kaiserslautern durchgeführt. – ΔG^\ddagger -Werte: Ihre Berechnung erfolgte nach der Eyring-Gleichung:

$$\Delta G_{EZ(ZE)}^\ddagger = 1.9872 \cdot T \cdot \left(23.76 + \ln \frac{T}{k_{EZ(ZE)}} \right) [\text{cal/mol}], T[\text{K}], k_{EZ(ZE)} = \text{Geschwindigkeitskonstante der Reaktion } E \xrightleftharpoons[k_{ZE}]{k_{EZ}} Z.$$

Die erforderlichen k/T -Wertepaare wurden nach folgenden Methoden ermittelt (vgl. dazu Tab. 16): A) DNMR³⁴): A1) Zwei Singulets gleicher Intensität: $k_{Tc} \approx \frac{\pi}{\sqrt{2}} \Delta\nu = 2.22 \Delta\nu$ (Hz); A2) Zwei Singulets ungleicher Intensität. Nach Lit.⁹) erhält man direkt ΔG_{EZ}^\ddagger und ΔG_{ZE}^\ddagger ; A3) Computersimulation³³); B) Kinetik: B1) Reaktion 1. Ordnung mit meßbarer Rückreaktion: Auswertung der Umlagerung, die in einer auf T temperierten NMR-Meßzelle durchgeführt wurde, erfolgte nach Lit.³⁵); B2) Reaktion 1. Ordnung mit nicht meßbarer Rückreaktion: Auftragung von $-\ln X_E(t)$ ($X_E(t)$ = Molenbruch des *E*-Rotameren zum Zeitpunkt t) gegen t liefert k_{EZ} als Steigung der Ausgleichsgerade (z. B. Lit.^{36a,b}) sowie andere Lehrbücher der chemischen Kinetik). Mit $K > 100$ und $|\Delta G^\circ| = |-RT \ln K| > 2.5$ kcal/mol läßt sich für $\Delta G_{ZE}^\ddagger > \Delta G_{EZ}^\ddagger + 2.5$ kcal/mol ein Mindestwert angeben.

Aktivierungsentropien: Für intramolekulare Prozesse wie die *P*-*N*-Rotation werden – sterisch stark gehinderte Systeme ausgenommen – sehr kleine Aktivierungsentropien ($\Delta S^\ddagger < 10 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) erwartet (Lit.^{3e,1}), Lit.²⁸), S. 64ff.). Die für z. B. **3b**–**6b** mit Methode A3 erhaltenen ΔS^\ddagger -Werte liegen alle innerhalb der Fehlergrenze ($\pm 10 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) bei Null. B1 – durchgeführt im Temperaturbereich zwischen $+80$ und $+140^\circ\text{C}$ in Abständen von 10°C – liefert für das Rotamerenpaar **3g**(*E/Z*) mit $\Delta S_{EZ}^\ddagger = -20$ bzw. $\Delta S_{ZE}^\ddagger = -24 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ Werte, die etwas deutlicher von Null abweichen (hier findet offensichtlich die von **3b** nach **3g**(*E/Z*) stark zunehmende sterische Hinderung im Übergangszustand ihren Ausdruck).

IR-Spektren: Perkin Elmer 297-Spektrometer. – Massenspektren: Varian MAT 311. – Molmassen: osmometrisch bei 40°C oder kryoskopisch in Benzol unter N_2 -Schutzgas.

Ausgangsmaterialien: *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amin³⁷), Isopropyl(trimethylsilyl)amin³⁸), Di-*tert*-butylamin^{11,39}), Hexamethyldisilazan⁴⁰), Dichlor[isopropyl(trimethylsilyl)amino]phosphan (**1e**)⁴¹), Dichlor(diisopropylamino)phosphan⁴²), *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*Si,Si*-dimethylsilyldiamin⁴³), (*tert*-Butylisopropylamino)dichlorphosphan (**1d**)⁴⁴). Abgeändert wurden folgende Vorschriften: [*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino]dichlorphosphan (**1g**)^{3m,10b}); Wegen dessen Tempera-

turempfindlichkeit wurden sowohl die PCl_3 -Lösung (Vorlage) als auch die Amidlösung (Zulauf) auf -20°C gekühlt (kühlbarer Tropftrichter). Zur Stabilisierung ist ein geringer PCl_3 -Überschuß (einige %) nötig. Rohausbeute des aus PCl_3 und $\text{LiN}(\text{CMe}_3)(\text{SiMe}_3)$ dargestellten Produktes 84%. Das schwach gelbe Rohprodukt wird aus wenig Pentan (ca. 1:1) durch langsames Abkühlen auf -85°C umkristallisiert. Dekantieren und Trocknen (bei -20°C) an der Ölpumpe ergibt farblose Kristalle (Schmp. ca. 20°C), die bei -78°C aufbewahrt werden (Ausb. 65%). Sie zersetzen sich bei Raumtemp. auch in Lösung innerhalb einiger Tage (bei Verunreinigung auch wesentlich schneller) unter $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Abspaltung vollständig zu *cis*- $[\text{CIPNCMe}_3]_2$ ¹⁰.

(*Di-tert-butylamino*)dichlorphosphan (**If**)^{3k}: Darstellung erfolgte aus $\text{LiN}(\text{CMe}_3)_2$ und PCl_3 analog Lit.¹¹) (AsF_3 durch PCl_3 ersetzt). Ausb. 39% ($\approx 67\%$ der Lit.^{3k}).

N,N'-*Di-tert-butyl-Si-ethyl-Si-methylsilandiamin* (**II**) wurde analog **Ia** (H statt Li) (Lit.⁴³) dargestellt. Ausb. 71%, Sdp. $48-53^\circ\text{C}/3$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS int.): SiCH_3 $\delta = 0.12$ (s), SiC_2H_5 1.01 (CH_3), 0.53 (CH_2) (Kopplung und chem. Verschiebung des A_3B_2 -Systems durch Simulation abgesichert), CCH_3 1.18 (s), NH 0.58 (br.), $^3J_{\text{HH}}$ 7.9 Hz. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS int.): NC $\delta = 49.2$ (s), NCC_3 34.0 (s), SiCH_3 1.1 (s), SiCC 8.1 (s) (Zuordnung durch selektive Protonenentkopplung abgesichert), SiCC 13.2 (s).

$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (216.4) Ber. C 61.04 H 13.04 N 12.94 Gef. C 60.40 H 12.95 N 12.80

Die Metallierung von **Ia** (H statt Li) und **II** mit *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung erfolgte in Toluol (anschließend 4 h Rückfluß). Für die nachfolgenden Umsetzungen wurde eine quantitative Ausb. an $\text{R}_2\text{Si}(\text{NCR}_3\text{Li})_2$ (**Ia**) sowie $\text{RCH}_2(\text{R})\text{Si}(\text{NCR}_3\text{Li})_2$ (**IIa**), $\text{R} = \text{CH}_3$, zugrunde gelegt.

1,3-Di-tert-butyl-2-chlor-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (**2**): Zu 7.69 g (56 mmol $\pm 40\%$ Überschuß) PCl_3 in 50 ml Ether werden bei -78°C innerhalb 45 min 40 mmol $\text{R}_2\text{Si}(\text{NCR}_3\text{Li})_2$ -Lösung (**Ia**, $\text{R} = \text{CH}_3$) getropft. Man läßt auftauen, zieht Lösungsmittel und PCl_3 -Überschuß ab, nimmt mit 50 ml Pentan auf, frittet LiCl ab und destilliert fraktionierend. Sdp. $65-74^\circ\text{C}/0.001$ Torr (Bad $105-110^\circ\text{C}$). Nach Redestillation über eine 10-cm-Vigreuxkolonne Ausb. 6.1 g (22.9 mmol, 57%), Sdp. $43-47^\circ\text{C}/0.001$ Torr, Schmp. $34-36^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS int., vgl. dazu auch Lit.^{12e}): CH_3C $\delta = 1.18$ (d), $^4J_{\text{PH}} = 1.3$ Hz, CH_3Si 0.27 (s), 0.42 (s). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 85proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = 205.5$ (s). – MS (17 eV): $m/e = 266$ (13%, M^+), 251 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{ClN}_2\text{PSi}$ (266.8) Ber. C 45.01 H 9.07 N 10.50
Gef. C 44.80 H 8.93 N 10.30 Molmasse 261 (kryoskop.)

1,3-Di-tert-butyl-2-(dimethylamino)-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (**3a**): 10.67 g (40 mmol) **2** in 30 ml Pentan werden bei -10°C mit 3.8 g (84 mmol) Dimethylamin in 10 ml Pentan versetzt, wobei sofort Dimethylaminhydrochlorid ausfällt. Man läßt 1 h rühren, läßt auftauen, frittet das Hydrochlorid ab, wäscht viermal mit je 30 ml Pentan und zieht das Lösungsmittel bei ca. 1 Torr ab. Sublimation bei 0.0001 Torr an einen 6°C kalten Kühlfinger (gleichzeitig übergehendes Destillat ist stark verunreinigt) und Umkristallisieren der Kristalle (7.05 g) aus 85 ml Acetonitril (+50 $\rightarrow -35^\circ\text{C}$, im Dewargefäß) ergibt 5.84 g (21.1 mmol, 53%) farblose Kristalle. Schmp. $26-27^\circ\text{C}$, Subl.-Temp. ca. $20^\circ\text{C}/0.001$ Torr. – MS (70 eV): $m/e = 275$ (6%, M^+), 119 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{PSi}$ (275.4) Ber. C 52.33 H 10.98 N 15.25
Gef. C 52.30 H 10.73 N 15.30 Molmasse 281 (osmometr.)

1,3-Di-tert-butyl-2-(isopropylmethylamino)-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (**3b**): Zu 29.35 g (110 mmol) **2** in 60 ml Ether werden bei -78°C innerhalb 45 min 110 mmol $\text{LiN}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Suspension getropft. Man läßt auftauen und einige h bei Raumtemp. weiterführen, zieht das Lösungsmittel ab, nimmt mit 60 ml Pentan auf, zentrifugiert vom LiCl ab, zieht das Pentan ab und destilliert fraktionierend über eine 5-cm-Vigreuxkolonne. Ausb. 23.59 g

(78 mmol, 71%), Sdp. 32–49°C/0.001 Torr (Bad 70–109°C), Schmp. –4 bis –2°C. – MS (22 eV): $m/e = 303$ (6%, M^+), 231 (100).

$C_{14}H_{34}N_3PSi$ (303.5) Ber. C 55.40 H 11.29 N 13.85
Gef. C 55.10 H 10.95 N 13.70 Molmasse 300 (osmometr.)

1,3-Di-tert-butyl-2-(diisopropylamino)-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (3c): 12.13 g (60 mmol) Dichlor(diisopropylamino)phosphan in 50 ml Ether werden innerhalb 30 min zu einer auf –78°C gekühlten Suspension von 60 mmol $R_2Si(NCR_3Li)_2$ (**1a**, R = CH₃) in Hexan/Toluol (2:1) getropft. Man läßt 3–4 h bei –10°C rühren, taut auf, rührt 1 h bei Raumtemp., zieht die Lösungsmittel ab, nimmt mit 50 ml Pentan auf, saugt LiCl ab und zieht das Lösungsmittel ab. Vakuumdestillation des Rohöls bei 0.001 Torr (Kurzwegdestille, Fraktion 55–70°C, Bad ca. 90°C; die sich am Kühlfinger abscheidenden Kristalle werden mit Heißluft in die Vorlage geschmolzen) ergibt ein klares, gelbes, zähflüssiges Öl, das über Nacht bei Raumtemp. größtenteils auskristallisiert. Umkristallisieren der kristallinen Phase aus 250 ml Acetonitril (+20°C → –44°C; $1.8^\circ C \cdot h^{-1}$) liefert farblose Nadeln vom Schmp. 46–50°C, Sdp. 50–58°C/0.001 Torr. Ausb. 6.36 g (19.2 mmol, 32%). – MS (70 eV): $m/e = 331$ (4%, M^+), 231 (100).

$C_{16}H_{38}N_3PSi$ (331.6) Ber. C 57.96 H 11.55 N 12.67
Gef. C 57.70 H 11.32 N 12.70 Molmasse 344 (osmometr.)

1,3-Di-tert-butyl-2-(tert-butylisopropylamino)-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (3d): Aus 10.8 g (50 mmol) $(R_2CH)(R_3C)NPCl_2$ (**1d**)⁴⁴ (R = CH₃) in 100 ml Ether und 50 mmol **1a**. Rohölarstellung wie bei **3c**. Bei der Vakuumdestillation (0.001 Torr; Bad 80–110°C) sublimiert der größte Teil an den Kühlfinger. Umkristallisieren aus 220 ml Acetonitril (+50°C → –44°C; $1.8^\circ C \cdot h^{-1}$) ergibt 7.95 g (23 mmol, 46%) leichte farblose Kristallflocken. Schmp. 106–108°C, Subl.-Temp. 80–110°C/0.001 Torr. – MS (19 eV): $m/e = 346$ (4%, M^+), 231 (100).

$C_{17}H_{40}N_3PSi$ (345.6) Ber. C 59.09 H 11.67 N 12.16
Gef. C 58.80 H 11.44 N 12.30 Molmasse 359 (osmometr.)

1,3-Di-tert-butyl-2-[isopropyl(trimethylsilyl)amino]-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (3e): Die Lösung von 4.64 g (20 mmol) $(R_3Si)(R_2CH)NPCl_2$ (**1e**)⁴¹, R = CH₃, in 50 ml Ether wird auf –20°C gekühlt und mit 20 mmol **1a** analog **3c** umgesetzt. Rohölausbeute 6.5 g. Die Vakuumdestillation bei 0.001 Torr ergibt neben einem farblosen Destillat (49–62°C, stark verunreinigtes Produkt) farbloses, analysenreines Sublimat (Bad 100–120°C). Ausb. 3.1 g (8.6 mmol, 43%), Schmp. 55–59°C, Sdp. 59–62°C/0.001 Torr. **3e** kann auch aus **2** und $LiN(SiR_3)(CHR_2)$, R = CH₃, dargestellt werden (Ausb. 35%). – MS (70 eV): $m/e = 361$ (11%, M^+), 231 (100).

$C_{16}H_{40}N_3PSi_2$ (361.7) Ber. C 53.14 H 11.15 N 11.62
Gef. C 53.00 H 10.82 N 11.60 Molmasse 396 (osmometr.)

1,3-Di-tert-butyl-2-(di-tert-butylamino)-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (3f): 13.34 g (50 mmol) **2** in 50 ml Ether werden bei 0°C innerhalb 30 min zu 50 mmol $LiN(CR_3)_2$ -Suspension getropft. Nach dem Auftauen wird noch 12 h unter Rückfluß erwärmt, die Lösung stark eingeeengt, mit 30 ml Pentan aufgenommen, vom LiCl abgefrittet und das Lösungsmittel abgezogen. Die Vakuumdestillation ergibt 7.75 g (75–135°C, 0.0001 Torr) eines gelben Öls, das nach Aufnehmen in 10 ml Pentan und langsamem Abkühlen auf –85°C (Dewargefäß) kristallisierte. Umkristallisieren aus 100 ml Acetonitril (+60°C → –30°C, Dewargefäß) ergibt 3.04 g (8.4 mmol, 17%) würfelförmige farblose Kristalle. Schmp. 79–81°C, Sdp. 70–85°C/0.0001 Torr. – MS (17 eV): $m/e = 359$ (3%, M^+), 231 (100).

$C_{18}H_{42}N_3PSi$ (359.6) Ber. C 60.12 H 11.77 N 11.69
Gef. C 59.50 H 11.41 N 11.50 Molmasse 344 (osmometr.)

1,3-Di-tert-butyl-2-[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (3g(Z)): Zu 5.34 g (20 mmol) **2** in 30 ml Ether werden bei Raumtemp. innerhalb von 30 min 20.8 mmol LiN(CR₃)(SiR₃)-Lösung (R = CH₃) getropft. Anschließend wird 24 h bei Raumtemp. weitergerührt und analog **3f** das orangefarbene Rohöl dargestellt. Rohausb. 6.61 g (17.6 mmol, 88%). Neben einigen % Verunreinigungen besteht das Rohöl aus **3g(E)**: **3g(Z)** ≈ 25:75%. Die Destillation des Rohöls bei 0.001 Torr ergibt 0.5 g Destillat (30–65 °C, Bad 50–95 °C, stark verunreinigtes Produkt) und 4.36 g sublimiertes Produkt (Bad 95–115 °C, *E*: *Z* ≈ 20:80), das mit Heißluft vom Kühlfinger in eine zweite Vorlage geschmolzen wird. Um annähernd Gleichgewichtseinstellung (*E*: *Z* ≈ 12:88) zu erreichen, wird nochmals ca. 10 min auf ca. 150 °C erhitzt und die erkaltete Schmelze aus 180 ml Acetonitril umkristallisiert (+60 °C → +15 °C; Abkühlprogramm: +40 °C → +25 °C, 0.3 °C · h⁻¹, +25 °C → +15 °C, 0.12 °C · h⁻¹). Nach Dekantieren, Waschen mit 10 ml kaltem Acetonitril und Trocknen an der Ölpumpe erhält man 2.78 g (37%) farblose tafelförmige Kristalle (*E*: *Z* ≈ 7:93), die nochmals aus 110 ml Acetonitril (+40 °C → +20 °C, 0.12 °C · h⁻¹) umkristallisiert werden. Ausb. 1.5 g (4.0 mmol, 20%), Schmp. 97–100 °C (Heizrate 5 °C · min⁻¹, ab 90 °C beginnend), Sdp. 80–85 °C/0.001 Torr. – MS (18 eV): *m/e* = 375 (4%, M⁺), 231 (100).

C₁₇H₄₂N₃PSi₂ (375.7) Ber. C 54.35 H 11.27 N 11.19

Gef. C 54.40 H 11.09 N 11.30 Molmasse 396 (osmometr.)

1,3-Di-tert-butyl-2-[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (3g(E)): 12.31 g (50 mmol) (R₃C)(R₃Si)NPCl₂ (**1g**) werden in 50 ml Ether bei –20 °C mit 50 mmol **1a** umgesetzt. Rohöldarstellung analog **3c**. Anschließend erfolgt Sublimation in einer Destillationsapparatur mit ca. 15 cm langem, leicht spitzwinklig gebogenem Steigrohr zwischen Destillationskolben und Kühlfinger. Zuvor wird das Rohöl durch mehrstündiges Rühren bei 0.0001–0.00001 Torr von Lösungsmittelresten befreit (sonst Verunreinigung des Sublimationsproduktes durch Spritzen). Beim langsamen Aufheizen des Bades auf max. 75 °C gehen 1.5 g dünnflüssiges Destillat (unreines Produkt) über: das Steigrohr wird durch leichtes Erwärmen mit einem Fön von flüssigen Kondensationsprodukten freigehalten. Ab 55 °C scheidet sich im Steigrohr direkt oberhalb der Badoberfläche (Kolbenhals muß ganz ins Bad eintauchen) ein klarer, blaßgelber Belag ab. Nach ca. 1.5–2 h durchmischt der Rührstab das immer zäher werdende Rohöl im Destillationskolben nicht mehr (Ende der Sublimation). Auskratzen (nicht Fönen!) des Belags ergibt 8.6 g (46%) ¹H-NMR-spektroskopisch reines Rotamerengemisch (*E*: *Z* ≈ 82:18). Umkristallisieren aus 370 ml Acetonitril (Lösen bei ca. 50 °C; Abkühlprogramm: +30 → +10 °C, 0.3 °C · h⁻¹; +10 °C → –44 °C, 0.6 °C · h⁻¹). Klare tafelförmige Kristalle, die nach Dekantieren der Mutterlauge mit wenig kaltem Acetonitril gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet werden. Ausb. 5.7 g (15.2 mmol, 30%, *E*: *Z* ≈ 90:10). Dieses Produkt kann für die weiteren Umsetzungen verwendet werden. 1.0 g hiervon werden nochmals aus 40 ml Acetonitril umkristallisiert (Abkühlprogramm: +35 °C → +25 °C, 0.3 °C · h⁻¹; +25 °C → +15 °C, 0.12 °C · h⁻¹). Ausb. 0.65 g (1.7 mmol, 20%, berechnet auf Gesamtumsatz) ¹H-NMR-spektroskopisch reines **3g(E)**. Schmp. 122 °C (Heizrate 5 °C · min⁻¹, ab 112 °C beginnend), Subl.-Temp. 55–75 °C/0.0001 Torr. – MS (19 eV): *m/e* = 375 (12%, M⁺), 318 (100).

C₁₇H₄₂N₃PSi₂ (375.7) Ber. C 54.35 H 11.27 N 11.19

Gef. C 54.10 H 11.06 N 11.40 Molmasse 388 (osmometr.)

Nach einjährigem Lagern in Substanz (verschlossener Kolben, Raumtemp.) ist keines der beiden Rotameren in das andere umgelagert.

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (3h): Aus 13.36 g (50 mmol) **2** in 50 ml Ether und 50 mmol LiN(SiR₃)₂-Lösung (R = CH₃). Rohöldarstellung analog **3b**. Nach Auftauen wird **3d** bei Raumtemp. gerührt. Rohausb. 17.2 g (88%) eines blaßgelben Kristallbreis, der nur einige % Verunreinigungen (¹H-NMR) enthält. Vakuumsubli-

mation (0.001 Torr) in einer Kurzwegdestillationsapparatur ergibt zwischen 70 und 75 °C (Bad bis 125 °C) zunächst 1.2 g farbloses klares Destillat (stark verunreinigtes Produkt). Langsames Erhöhen der Badtemp. auf 130–135 °C (bei höheren Temp. beginnt Zersetzung) ergibt 14.3 g (36.5 mmol, 73%) eines farblosen Feststoffs. Umkristallisieren aus 250 ml Acetonitril (+60 → +45 °C, Dewargefäß) ergibt 11.0 g (28 mmol, 56%) feine farblose Kristalle, die bei –30 °C aufbewahrt werden müssen. Schmp. 37–38 °C, Sdp. 80–85 °C/0.001 Torr. – MS (70 eV): $m/e = 392$ (28%, M⁺), 231 (100).

$C_{16}H_{42}N_3PSi_3$ (391.8) Ber. C 49.05 H 10.81 N 10.73
Gef. C 47.90 H 10.67 N 10.60 Molmasse 380 (osmometr.)

1,3-Di-tert-butyl-2-[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]-4-ethyl-4-methyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (3i): Rohödarstellung: 15.78 g (64.1 mmol) **1g** in 100 ml Ether werden bei –78 °C innerhalb 30 min tropfenweise mit 64.1 mmol $RCH_2(R)Si(NCR_3Li)_2$ -Lösung (**IIa**), R = CH₃, versetzt. Man läßt zunächst auf –20 °C, dann innerhalb 36 h auf Raumtemp. auftauen, engt ein, nimmt mit 50 ml Pentan auf, filtriert LiCl ab und entfernt das Pentan im Ölpumpenvak. 23.1 g (92%) dunkelbraunes, klares Rohöl, das neben 10–20% Verunreinigungen (³¹P-NMR) die vier Isomeren im Verhältnis *cis-E*:*trans-E*:*cis-Z*:*trans-Z* = 51:31:5:13 enthält. Sublimation des Rohöls und mehrmaliges Umkristallisieren aus Acetonitril führt nur zur Anreicherung von Nebenprodukten. Das braune Rohöl wird durch zweimalige Vakuumdestillation gereinigt. Das bei der ersten Destillation anfallende rötlichbraune Öl (85–125 °C/0.001 Torr; Bad 120–200 °C; 15.1 g, 60%) wird zur Vervollständigung der Umlagerung noch 16 h auf 140 °C erhitzt und redestilliert. Gelbes Öl (90–97 °C/0.001 Torr; Bad 140–160 °C), das analysenrein ist und die vier Isomeren im Verhältnis *cis-E*:*trans-E*:*cis-Z*:*trans-Z* = 9:4:48:39 enthält. Ausb. 9.0 g (36%). Alle Versuche, das gelbe Destillat in Substanz, aus Acetonitril oder Pentan zur Kristallisation zu bringen, schlugen bislang fehl. – MS (Destillat, 70 eV): $m/e = 389$ (4%, M⁺), 332 (100).

$C_{18}H_{44}N_3PSi_2$ (389.7) Ber. C 55.48 H 11.38 N 10.78
Rohöl: Gef. C 56.90 H 11.11 N 10.30
Destillat: Gef. C 55.40 H 11.18 N 10.90 Molmasse 388 (osmometr.)

Darstellung der 2-(R¹, R²-Amino)-1,3-di-tert-butyl-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin-2-sulfide (4) und -selenide (5): Standard-Ansatz: 10 mmol **3** werden in 20 ml Benzol mit 330 mg (10.3 mmol) Schwefelblüte bzw. 1.1 g (14 mmol) rotem Selen versetzt, über Nacht bei Raumtemp. gerührt und dann 10 min unter Rückfluß erwärmt. Der Schwefel geht dabei ganz in Lösung, unumgesetztes Selen wird abentrifugiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute weiße bis bräunliche Feststoffe. 1–2maliges Umkristallisieren aus Acetonitril (+60 °C → –30 °C, Dewargefäß; Lösungsmittelmenge s. Tab. 17 und 18), Dekantieren der Mutterlauge, zweimaliges Waschen mit je 2–3 ml –30 °C kaltem Acetonitril und Trocknen im Ölpumpenvak. ergibt farblose, meist nadelförmige Kristalle, die in Benzol, Toluol, Pentan und Chloroform bei Raumtemp. gut, in Acetonitril mäßig und schlecht in kaltem Acetonitril löslich sind. **4g(Z)**, **4h** sowie **5g(Z)** und **5h** sind äußerst hydrolyseempfindlich. Die experimentellen, physikal. und analyt. Daten sind in Tab. 17 und 18 zusammengestellt.

4g(E): 750 mg (2.0 mmol) **3g(E)** in 30 ml Toluol werden bei 20 °C mit 66 mg (2.06 mmol) Schwefelblüte versetzt und 1 Woche bei –20 °C gerührt. Die Lösung wird bei dieser Temperatur bis zur leichten Trübung eingengt, der entstandene Niederschlag mit möglichst wenig Toluol gerade wieder gelöst und die klare Lösung mit 1.2 °C · h^{–1} auf –80 °C abgekühlt. Nach einigen Tagen wird die Mutterlauge von den Kristallen dekantiert, die bei –80 °C zweimal mit je 1 ml ebenso kaltem Toluol gewaschen und zunächst bei –20 °C, später bei Raumtemp. im Ölpumpenvak. getrocknet werden. Wenig hydrolyseempfindliche Kristalle, die in Substanz auch nach mehreren Wochen keine Anteile des Z-Rotameren enthalten. In Lösung bei Raumtemp. erfolgt voll-

ständige Umlagerung ins Z-Rotamere (Halbwertszeit in Toluol 279 min bei 23 °C). Alle anderen Daten siehe Tab. 17.

Tab. 17. Experimentelle, physikalische und analytische Daten der Sulfide 4

Nr.	Acetonitril (ml)	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel Molmasse Ber. (Gef. ^{a)})	Analyse			MS		
					C	H	N	<i>m/e</i> (%) M ⁺ (100)		
4a	6	88	85–87	C ₁₂ H ₃₀ N ₃ PSSi 307.5 (309)	Ber.	46.87	9.83	13.66	307 (31)	292
					Gef.	46.70	9.72	13.70	(18 eV)	
4b	9	84	94–96	C ₁₄ H ₃₄ N ₃ PSSi 335.6 (362)	Ber.	50.11	10.21	12.52	335 (7)	72
					Gef.	50.00	10.00	12.60	(70 eV)	
4c	40	78	138–141	C ₁₆ H ₃₈ N ₃ PSSi 363.6 (342)	Ber.	52.85	10.53	11.56	363 (11)	100
					Gef.	52.70	10.44	11.50	(18 eV)	
4d	50	86	191–193	C ₁₇ H ₄₀ N ₃ PSSi 377.6 (371)	Ber.	53.93	10.63	11.10	377 (3)	151
					Gef.	54.10	10.30	11.20	(70 eV)	
4e	30	77	164–165	C ₁₆ H ₄₀ N ₃ PSSi ₂ 393.7 (406)	Ber.	48.81	10.24	10.68	393 (4)	378
					Gef.	48.90	10.00	10.70	(70 eV)	
4f	100	87	165–166	C ₁₈ H ₄₂ N ₃ PSSi 391.7 (363)	Ber.	55.20	10.81	10.73	391 (3)	263
					Gef.	55.70	10.79	10.80	(18 eV)	
4g(Z)	90	78	154–157	C ₁₇ H ₄₂ N ₃ PSSi ₂ 407.7 (394)	Ber.	50.08	10.38	10.31	407 (5)	321
					Gef.	49.70	10.00	10.40	(19 eV)	
4g(E)	–	68	150–155 ^{b)}	C ₁₇ H ₄₂ N ₃ PSSi ₂ 407.7 (418)	Ber.	50.08	10.38	10.31	407 (19)	392
					Gef.	49.80	10.14	10.50	(18 eV)	
4h	85	66	115–117	C ₁₆ H ₄₂ N ₃ PSSi ₃ 423.8 (399)	Ber.	45.34	9.99	9.91	423 (6)	318
					Gef.	44.10	9.47	9.80	(19 eV)	

^{a)} Gef. osmometrisch in Benzol. – ^{b)} Start 140 °C; Aufheizrate 3 °C/min.

Tab. 18. Experimentelle, physikalische und analytische Daten der Selenide 5

Nr.	Acetonitril (ml)	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel Molmasse Ber. (Gef. ^{a)})	Analyse			MS		
					C	H	N	<i>m/e</i> (%) M ⁺ (⁸⁰ Se) (100)		
5a	9	87	119–120	C ₁₇ H ₃₀ N ₃ PSeSi 354.4 (379)	Ber.	40.67	8.53	11.86	355 (99)	231
					Gef.	40.50	8.47	11.80	(18 eV)	
5b	13	68 ^{b)}	101–104	C ₁₄ H ₃₄ N ₃ PSeSi 382.5 (404)	Ber.	43.97	8.96	10.99	383 (10)	231
					Gef.	44.00	8.84	11.00	(70 eV)	
5c	80	87	186–188	C ₁₆ H ₃₈ N ₃ PSeSi 410.5 (378)	Ber.	46.81	9.33	10.24	411 (12)	231
					Gef.	46.80	9.07	10.20	(19 eV)	
5d	60	62	219–221	C ₁₇ H ₄₀ N ₃ PSeSi 424.5 (489)	Ber.	48.09	9.49	9.90	426 (4)	231
					Gef.	48.10	9.33	10.00	(70 eV)	
5e	60	73	179–181	C ₁₆ H ₄₀ N ₃ PSeSi ₂ 440.6 (451)	Ber.	43.62	9.15	9.54	441 (4)	231
					Gef.	43.50	8.87	9.60	(70 eV)	
5f	120	79	148–150	C ₁₈ H ₄₂ N ₃ PSeSi 438.6 (406)	Ber.	49.30	9.65	9.58	439 (3)	231
					Gef.	49.70	9.58	9.60	(19 eV)	
5g(Z)	150	75	145–147	C ₁₇ H ₄₂ N ₃ PSeSi ₂ 454.6 (432)	Ber.	44.91	9.31	9.24	455 (2)	302
					Gef.	43.90	9.15	8.90	(19 eV)	
5g(E)	–	76	158–160 ^{c)}	C ₁₇ H ₄₂ N ₃ PSeSi ₂ 454.6 (427)	Ber.	44.91	9.31	9.24	455 (6)	302
					Gef.	45.00	9.13	9.20	(17 eV)	
5h	70	62	126–128	C ₁₆ H ₄₂ N ₃ PSeSi ₃ 470.7 (532)	Ber.	40.83	8.99	8.93	471 (3)	318
					Gef.	40.30	8.77	9.30	(18 eV)	

^{a)} Gef. osmometrisch in Benzol. – ^{b)} Zweimal umkristallisiert. – ^{c)} Start 140 °C; Aufheizrate 3 °C/min.

5g(E): 220 mg (2.8 mmol) rotes Selen und 2.0 mmol **3g(E)** werden 18 h bei -20°C gerührt. Danach frittet man den Selenüberschuß ab und arbeitet wie bei **4g(E)** auf. Halbwertszeit in Toluol 154 min bei 23°C . Alle anderen Daten siehe Tab. 17, 18.

Darstellung der 2-(R¹, R²-Amino)-1,3-di-tert-butyl-2,4,4-trimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletindinium-iodide (6): Standard-Ansatz: 5.0 mmol **3** werden in 20 ml Acetonitril bei Raumtemp. unter Rühren mit ca. 1.42 g (10 mmol) CH_3I versetzt. Wenn sich das Ausgangsprodukt vollständig aufgelöst hat (10–60 min), wird noch 15 min gerührt und eventuell filtriert. Anschließend werden Lösungsmittel und überschüssiges CH_3I abgezogen. Trocknen im Ölpumpenvak. ergibt ein farbloses Pulver, das in den meisten Fällen äußerst luftempfindlich ist. Die Verbindungen zersetzen sich oberhalb ca. 150°C langsam ohne zu schmelzen unter Braunfärbung. Sie sind bei Raumtemp. in CH_2Cl_2 (allmähliche Zersetzung) und Acetonitril gut, in Benzol und Pentan unlöslich. **6g(Z)** ergibt aus einigen ml Acetonitril umkristallisiert farblose Kristalle, die in Substanz bei Raumtemp. einige Wochen stabil sind (in Lösung beobachtet man bereits nach wenigen Tagen Isobutenabspaltung). Alle anderen Daten siehe Tab. 19.

Tab. 19. Experimentelle und analytische Daten der Phosphoniumsalze **6**

6	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
			C	H	N	
a	100	$\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{IN}_3\text{PSi}$ (417.4)	Ber.	37.41	7.97	10.07
			Gef.	37.20	7.82	10.20
b	99	$\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{IN}_3\text{PSi}$ (445.4)	Ber.	40.45	8.37	9.43
			Gef.	40.10	8.29	9.50
c	97	$\text{C}_{17}\text{H}_{41}\text{IN}_3\text{PSi}$ (473.5)	Ber.	43.12	8.73	8.87
			Gef.	42.90	8.60	9.00
d	70 ^{a)}	$\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{IN}_3\text{PSi}$ (487.5)	Ber.	44.35	8.89	8.62
			Gef.	44.30	8.85	8.60
e	98	$\text{C}_{17}\text{H}_{43}\text{IN}_3\text{PSi}_2$ (503.6)	Ber.	40.55	8.61	8.34
			Gef.	40.20	8.40	8.50
f	98	$\text{C}_{19}\text{H}_{45}\text{IN}_3\text{PSi}$ (501.6)	Ber.	45.50	9.04	8.38
			Gef.	45.00	8.75	8.30
g(Z)	55 ^{a)}	$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{IN}_3\text{PSi}_2$ (517.6)	Ber.	41.77	8.76	8.12
			Gef.	41.30	8.52	8.00
g(E)	75 ^{a)}	$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{IN}_3\text{PSi}_2$ (517.6)	Ber.	41.77	8.76	8.12
			Gef.	41.10	8.49	8.10
h^{b)}	97	$\text{C}_{17}\text{H}_{45}\text{IN}_3\text{PSi}_3$ (533.7)	Ber.	38.26	8.50	7.87
			Gef.	37.10	8.24	8.50

^{a)} Umkristallisiert aus Acetonitril. – ^{b)} Nur in ca. 90proz. Reinheit darstellbar.

Di-tert-butylamino-Derivat 6f: 0.72 g (2.0 mmol) **3f** werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei -20°C mit 570 mg (4.0 mmol) CH_3I versetzt, umgeschüttelt und 12 h bei -20°C stehengelassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels sowie überschüssigen Methyljodids erhält man nach 6 h Trocknen im Ölpumpenvak. bei -20°C ein farbloses Pulver, das – bei -80°C aufbewahrt – einige Monate haltbar ist. Bei Raumtemp. tritt in Substanz langsame (einige Tage), in Lösung schnelle (CH_2Cl_2 , CH_3CN ca. 30 min) Zersetzung unter Isobutenabspaltung ein. Alle weiteren Daten siehe Tab. 19.

6g(E): 0.75 g (2.0 mmol) **3g(E)** werden in 25 ml Acetonitril bei 0°C mit 2.27 g (16 mmol) CH_3I versetzt. Wenn alles **3g(E)** gelöst ist (nach ca. 2 h Rühren), wird noch 12 h bei -20°C stehengelassen, dann die Lösung bei -20°C soweit eingengt, bis eine Trübung auftritt, die bei kurzem Auftauen auf ca. 0°C wieder verschwindet. Beim langsamen Abkühlen der klaren Lösung von -20°C → -45°C ($1.8^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$) beginnt die Kristallisation, die innerhalb von 5 d durch langsa-

mes Einengen der Mutterlauge auf 2–3 ml vervollständigt wird. Dekantieren und Trocknen im Ölpumpenvak. bei -20°C (12 h) ergibt farblose Kristalle, die bei -80°C einige Monate haltbar sind. Bei Raumtemp. tritt in Substanz innerhalb einiger Tage, in Lösung innerhalb weniger Stunden, Zersetzung unter Isobutenabspaltung ein. Alle weiteren Daten siehe Tab. 19.

Bis(trimethylsilyl)amino-Derivat 6h: 0.98 g (2.5 mmol) **3h** werden in 10 ml CH_2Cl_2 bei -30°C mit 710 mg (5.0 mmol) CH_3I versetzt. Nach ca. 12 h Stehenlassen bei -30°C werden Lösungsmittel und CH_3I ebenfalls bei -30°C abgezogen. Es wird noch 5 h im Ölpumpenvak. (zuletzt bei Raumtemp.) getrocknet. Farbloses Pulver (ca. 90proz. Reinheit). Umkristallisationsversuche aus Acetonitril blieben erfolglos. In Substanz ist **6h** bei Raumtemp. recht stabil, hydrolysiert aber mit Spuren von Feuchtigkeit. Auch in frisch absolutiertem Acetonitril oder CH_2Cl_2 tritt oberhalb 0°C innerhalb weniger Stunden vollständige Zersetzung ein. Alle weiteren Daten siehe Tab. 19.

Thermolysen

1,3-Di-tert-butyl-2-(tert-butylamino)-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin (7a): 2.05 g (5.7 mmol) **3f** werden im Metallbad 1.5 h auf ca. 300°C erwärmt (Rückfluß!). Ab ca. 270°C setzt heftige Isobutenentwicklung ein (Nachweis als Gas IR- und in Benzol-Lösung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch). Das dunkelbraune Öl wird bei 0.1 Torr destilliert. Nach einigen Tropfen Vorlauf Sdp. $48-50^{\circ}\text{C}$ (Bad $70-100^{\circ}\text{C}$). Alle weiteren Daten siehe Tab. 20.

Tab. 20. Experimentelle, physikalische und analytische Daten der Thermolyse- und Methanolyseprodukte 7

Nr.	Ausb. (%)	Schmp. ($^{\circ}\text{C}$)	Summenformel Molmasse Ber. (Gef. ^{a)})	Analyse			IR ν_{NH}	MS m/e ($\%$) ^{b)} M^+ (100)	
				C	H	N			
7a	45	-25 bis -23	$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{PSi}$ 303.5 (287)	Ber.	55.40	11.29	13.85	3340 ^{c)}	303 (10) 119 (70 eV)
				Gef.	55.60	11.10	13.90		
7b	70	96–97	$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{PSSi}$ 335.6 (353)	Ber.	50.11	10.21	12.52	≈ 3280 (KBr)	335 (51) 320 (15 eV)
				Gef.	50.20	9.99	12.50		
7c	56	117–119	$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{PSeSi}$ 382.5 (398)	Ber.	44.00	8.96	10.99	≈ 3300 (KBr)	383 (46) 119 (70 eV)
				Gef.	44.10	8.69	11.00		
7d	≈ 100		$\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{IN}_3\text{PSi}$ 445.5	Ber.	40.45	8.37	9.43	d)	
				Gef.	40.10	8.13	9.30		
7e	58	154–156	$\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{PSSi}_2$ 351.7 (382)	Ber.	44.40	9.75	11.95	≈ 3290 (KBr)	351 (14) 336 (70 eV)
				Gef.	43.50	9.37	11.90		
7f	60	157–158	$\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{PSeSi}_2$ 398.5 (376)	Ber.	39.18	8.60	10.54	≈ 3290 (KBr)	399 (59) 384 (70 eV)
				Gef.	39.10	8.42	10.60		
7g	≈ 100		$\text{C}_{14}\text{H}_{37}\text{IN}_3\text{PSi}_2$ 461.5	Ber.	36.44	8.08	9.11	d)	
				Gef.	36.60	7.83	9.10		

a) Gef. osmometrisch. – b) Bezogen auf ^{80}Se . – c) Als Ölfilm zwischen KBr-Platten. – d) Nicht gemessen, da hier keine Amin/Imin-Tautomerie denkbar.

1,3-Di-tert-butyl-2-(tert-butylamino)-4,4-dimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidin-2-sulfid (7b) bzw. -selenid (7c): 2.0 mmol **4f** bzw. **5f** werden 2–2.5 h auf $170-180^{\circ}\text{C}$ erwärmt, bis längere Zeit keine Isobutenentwicklung (Nachweis wie bei **7a**) festzustellen ist. Umkristallisation des braunen Reaktionsproduktes aus ca. 2 ml Acetonitril (**7b**) bzw. Pentan (**7c**) ergibt schwach bräunliche Kristalle, die in ihren Eigenschaften mit den durch Methanolyse dargestellten Produkten völlig übereinstimmen.

2-(R¹-Amino)-1,3-di-tert-butyl-2,4,4-trimethyl-1,3,2,4-diazaphosphasiletidinium-iodid 7d und 7g: 2.0 mmol **6g** bzw. **6g(Z)** oder **6g(E)** werden in ca. 2 ml Acetonitril ca. 5 min zum Sieden erwärmt (Isobutennachweis wie bei **7a**). Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man analysenrei-

nes **7d** bzw. **7g** in quantitativer Ausbeute. Luftempfindliche farblose Pulver, die sich beim Erhitzen über 180 °C unter Braunfärbung zersetzen. Alle weiteren Daten siehe Tab. 20.

Methanolysen

Darstellung von 7b,c,e,f: 2.0 mmol **4g** und **5g(Z)** bzw. **4h** und **5h** werden in einigen ml Benzol oder Toluol mit ca. 2 ml Methanol versetzt. Es wird kurz umgeschüttelt und das Lösungsmittel nach einigen min wieder abgezogen. Umkristallisation aus einigen ml heißem Acetonitril (**7b,e,f:** +60 °C → -30 °C, Dewargefäß) bzw. Pentan (**7c:** +20 °C → -80 °C) ergibt analysenreine, farblose Kristalle, die wenig luftempfindlich sind. Alle weiteren Daten siehe Tab. 20.

Röntgenstrukturanalyse von 3g(E/Z)*

$C_{17}H_{42}N_3PSi_2$ (375.7). **3g(E):** Orthorhombisch, P_{bca} , $a = 11.105$ (3), $b = 28.641$ (9), $c = 15.153$ (5) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 4819.5$ (Å³), $Z = 8$, $\rho(\text{ber.}) = 1.035$ g/cm³. Reflexe mit $I > 2\sigma(I) = 2567$, $R = 0.056$, $R_w = 0.044$. **3g(Z):** Monoklin, $P2_{1/n}$, $a = 10.888$ (3), $b = 19.098$ (4), $c = 11.463$ (2) Å, $\alpha = 90.0$, $\beta = 91.97$ (1), $\gamma = 90.0^\circ$, $V = 2382.26$ (Å³), $Z = 4$, $\rho(\text{ber.}) = 1.047$ g/cm³. Reflexe mit $I > 2\sigma(I) = 1764$, $R = 0.058$, $R_w = 0.047$.

*) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50097, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- ¹⁾ XXII. Mittell.: O. J. Scherer, R. Konrad, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Chem. Ber. **115**, 414 (1982).
- ²⁾ M. P. Simonnin, J. J. Basselier und C. Charrier, Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 3544.
- ³⁾ Z. B. ^{3a)} A. H. Cowley, M. J. S. Dewar und W. R. Jackson, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4185 (1968). – ^{3b)} D. Imbery und H. Friebolin, Z. Naturforsch., Teil B **23**, 759 (1968). – ^{3c)} H. Goldwhite und D. G. Rowsell, Chem. Commun. **1969**, 713. – ^{3d)} J. E. Bissey, H. Goldwhite und D. G. Rowsell, Org. Magn. Reson. **2**, 81 (1970). – ^{3e)} A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, W. R. Jackson und W. B. Jennings, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1085, 5206 (1970). – ^{3f)} T. T. Bopp, M. D. Havliceck und J. W. Gilje, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3051 (1971). – ^{3g)} M. P. Simonnin, C. Charrier und R. Burgada, Org. Magn. Reson. **4**, 113 (1972). – ^{3h)} A. Hung und J. W. Gilje, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 662. – ³ⁱ⁾ M. P. Simonnin, R. M. Lequan und F. W. Wehrli, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 1204. – ^{3j)} S. Di Stefano, H. Goldwhite und E. Mazzola, Org. Magn. Reson. **6**, 1 (1974). – ^{3k)} O. J. Scherer und N. Kuhn, Chem. Ber. **108**, 2478 (1975). – ^{3l)} J. B. Burdon, J. Hotchkiss und W. B. Jennings, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1976**, 1052. – ^{3m)} R. H. Neilson, R. C.-Y. Lee und A. H. Cowley, Inorg. Chem. **16**, 1455 (1977). – ³ⁿ⁾ H. Goldwhite und P. P. Power, Org. Magn. Reson. **11**, 499 (1978). – ^{3o)} G. Bulloch, R. Keat und D. S. Rycroft, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 764. – ^{3p)} J.-P. Gouesnard, J. Dorie und G. J. Martin, Can. J. Chem. **58**, 1295 (1980).
- ⁴⁾ O. J. Scherer und W. Janssen, Chem. Ber. **103**, 2784 (1970).
- ⁵⁾ ^{5a)} E. Niecke, W. Flick und S. Pohl, Angew. Chem. **88**, 305 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 309 (1976). – ^{5b)} R. Keat und D. G. Thompson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 928. – ^{5c)} O. J. Scherer, Nachr. Chem. Techn. Lab. **28**, 392 (1980), und dort zitierte Literatur.
- ⁶⁾ ^{6a)} G. A. Gray und T. A. Albright, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3243 (1977). – ^{6b)} J. H. Hargis, S. D. Worley, W. B. Jennings und M. S. Tolley, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8090 (1977); **102**, 13 (1980). – ^{6c)} S. D. Worley, J. H. Hargis, L. Chang, G. A. Mattson und W. B. Jennings, Inorg. Chem. **18**, 3581 (1979). – ^{6d)} W. B. Jennings, J. H. Hargis und S. D. Worley, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 30. – ^{6e)} D. Gonbeau, M. Sanchez und G. Pfister-Guillouzo, Inorg. Chem. **20**, 1966 (1981). – ^{6f)} Vgl. dazu auch O₂S(NBut)₂PNMe₂: A. H. Cowley, S. K. Mehrota und H. W. Roesky, Inorg. Chem. **20**, 712 (1981). – ^{6g)} W. B. Jennings, D. Randall, S. D. Worley und J. H. Hargis, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1981**, 1411.

- 7) ^{7a)} R. Keat, W. Sim und D. S. Payne, Chem. Commun. **1968**, 191. – ^{7b)} A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, W. B. Jennings und W. R. Jackson, Chem. Commun. **1969**, 482. – ^{7c)} W. B. Jennings, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1971**, 867. – ^{7d)} R. G. Cavell, T. L. Charlton und W. Sim, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1130 (1971). – ^{7e)} J. Emsley und J. K. Williams, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 1576. – ^{7f)} R. Keat, D. S. Rycroft und D. G. Thompson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 1858.
- ⁸⁾ J. Martin und J. B. Robert, Tetrahedron Lett. **1976**, 2475.
- ⁹⁾ H. Shanan-Atidi und K. H. Bar-Eli, J. Phys. Chem. **74**, 961 (1970).
- 10) ^{10a)} O. J. Scherer und P. Klusmann, Angew. Chem. **81**, 743 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 752 (1969). – ^{10b)} N. Kuhn, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1975.
- 11) O. J. Scherer und H. Höntsch, Chem. Ber. **112**, 1927 (1979).
- 12) ^{12a)} W. Fink, Chem. Ber. **96**, 1071 (1963). – ^{12b)} E. Niecke und W. Bitter, Chem. Ber. **109**, 415 (1976). – ^{12c)} U. Klingebiel, P. Werner und A. Meller, Monatsh. Chem. **107**, 939 (1976). – ^{12d)} U. Klingebiel, P. Werner und A. Meller, Chem. Ber. **110**, 2905 (1977). – ^{12e)} J. Neemann und U. Klingebiel, Chem. Ber. **114**, 527 (1981).
- 13) ^{13a)} J. H. Hargis, W. B. Jennings, S. D. Worley und M. S. Tolley, J. Am. Chem. Soc. **102**, 13 (1980). – ^{13b)} D. Besserre und S. Coffi-Nketsia, Org. Magn. Reson. **13**, 313 (1980). – ^{13c)} J. Emsley und D. Hall, The Chemistry of Phosphorus, S. 78ff., Harper and Row, London 1976.
- 14) O. J. Scherer und M. Püttmann, Angew. Chem. **91**, 741 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 679 (1979).
- 15) R. Keat, K. W. Muir und D. G. Thompson, Tetrahedron Lett. **1977**, 3087.
- 16) Z. B. ^{16a)} L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrupp, H. Hoffmann und P. Beck, Tetrahedron Lett. **1961**, 161. – ^{16b)} R. Keat und D. G. Thompson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 928. – ^{16c)} G. M. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Vol. 4, S. 1, Wiley-Interscience, New York 1972.
- 17) M. El-Deek, G. D. Macdonnel, S. D. Venkataramu und K. D. Berlin, J. Org. Chem. **41**, 1403 (1976).
- 18) ^{18a)} D. H. Williams und N. S. Bhacca, Tetrahedron **21**, 2021 (1965). – ^{18b)} J. D. Connolly und R. McCrindle, Chem. Ind. (London) **1965**, 379, 2066. – ^{18c)} P. Laszlo, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **3**, 231 (1967). – ^{18d)} R. Ronayne und D. H. Williams, Annu. Rev. NMR Spectrosc. **2**, 83 (1969).
- 19) A. Barabás, V. Muresan und L. Almási, Org. Magn. Reson. **12**, 313 (1979).
- 20) Z. B. ^{20a)} R. P. Pinell, C. A. Megerle, S. L. Manatt und P. A. Kroon, J. Am. Chem. Soc. **95**, 977 (1973). – ^{20b)} J. G. Verkade, Pure Appl. Chem. **52**, 1131 (1980), und dort zit. Literatur.
- 21) ^{21a)} O. J. Scherer und G. Schnabl, Chem. Ber. **109**, 2996 (1976). – ^{21b)} W. Zeiß, Chr. Feldt, J. Weis und G. Dunkel, Chem. Ber. **111**, 1180 (1978). – ^{21c)} R. Keat und D. G. Thompson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 928.
- 22) J. C. Wilburn und R. H. Neilson, Inorg. Chem. **18**, 347 (1979).
- 23) ^{23a)} E. E. Nifant'ev, A. I. Zavalishina, S. F. Sorokina, A. A. Borisenko, E. I. Smirnova und I. V. Gustova, J. Gen. Chem. USSR **47**, 1793 (1977). – ^{23b)} R. Keat, D. S. Rycroft und D. G. Thompson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 1224. – ^{23c)} G. M. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Vol. 5, S. 32, Wiley-Interscience, New York 1973.
- 24) H. Schmidbauer, G. Blaschke und F. Köhler, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 757 (1977).
- 25) A. H. Cowley und J. R. Schweiger, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4179 (1973).
- 26) G. Bulloch, R. Keat und D. G. Thompson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1044.
- 27) J. Martin und J. B. Robert, Tetrahedron Lett. **1976**, 2475.
- 28) W. Döpke, Dynamische Aspekte der Stereochemie organischer Verbindungen, Akademie-Verlag, Berlin 1979.
- 29) ^{29a)} L. Vilkov und L. S. Khaikin, Top. Curr. Chem. **53**, 25 (1975). – ^{29b)} H. Zschunke und H. Meyer, Phosphorus Sulfur **9**, 117 (1980).
- 30) S. Wolfe, Acc. Chem. Res. **5**, 102 (1972).
- 31) Z. B. ^{31a)} K. M. Ghouse, R. Keat, H. H. Mills, J. M. Robertson, T. S. Cameron, K. D. Howlett und C. K. Proud, Phosphorus **1972**, 47. – ^{31b)} C. Romming und J. Songstad, Acta Chem. Scand., Ser. A **32**, 689 (1978); A **33**, 187 (1979).
- 32) J. Emsley und D. Hall, The Chemistry of Phosphorus, Harper and Row, London 1976.
- 33) G. Binsch und D. A. Kleier, AEC Document Nr. COO-38-652. – The Computation of Complex Exchange-Broadened NMR-Spectra-Computer Program DNMR 3, Dep. of Chem. Radiation Laboratory, Notre Dame Univ. (Indiana) 1969.
- 34) ^{34a)} H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 219 (1970). – ^{34b)} G. Binsch und H. Kessler, Angew. Chem. **92**, 445 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 411 (1980).

- 35) A. Mannschreck, A. Matheus und G. Rissmann, *J. Mol. Spectrosc.* **23**, 15 (1976).
- 36) ^{36a)} L. P. Hammett, *Physikalische Organische Chemie*, S. 121 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1973. – ^{36b)} H. Kehlen, F. Kuschel und H. Sackmann, *Grundlagen der chemischen Kinetik*, S. 49 ff., Akademie Verlag, Berlin 1974.
- 37) R. O. Sauer und R. H. Hasek, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 241 (1946).
- 38) A. W. Jarvie und D. Lewis, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1073.
- 39) ^{39a)} P. S. Bailey, J. E. Keller und T. P. Carter jr., *J. Org. Chem.* **35**, 2777 (1970). – ^{39b)} H. Höntsch, Diplomarbeit, Univ. Kaiserslautern 1978.
- 40) R. O. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1707 (1944).
- 41) ^{41a)} O. J. Scherer und W. Gläübel, *Chem. Ber.* **110**, 3874 (1977). – ^{41b)} K. Andres, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1982.
- 42) Zh. M. Tranova, *Zh. Obshch. Khim.* **35** (1), 164 (1965) [*Chem. Abstr.* **62**, 13027a (1965)].
- 43) W. Fink, *Helv. Chim. Acta* **47**, 498 (1964).
- 44) ^{44a)} O. J. Scherer und H. Conrad, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 515 (1981). – ^{44b)} M. Püttmann, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1981.

[370/81]