

Synthese, Struktur und Reaktivität von Diphosphiranen

Rainer Streubel, Martin Nieger und Edgar Niecke*

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

Eingegangen am 3. September 1992

Key Words: Diphosphiranes, molecular structure of / 1,2-Diphospha-2-propene

Synthesis, Structure, and Reactivity of Diphosphiranes

The 1,1-diamino-1,2-diphospha-2-propen ($2,6\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_8\text{N})_2\text{P}=\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3**) is obtained by treatment of bis(2,6-dimethylpiperidino)(trimethylsilyl)phosphane (**1**) with [bis(trimethylsilyl)methylene]chlorophosphane (**2**). Compound **3** readily undergoes thermally isomerization to the diphosphirane $2,6\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_8\text{N}-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-\text{P}=(2,6\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_8\text{N})$ (**5**). Nucleo-

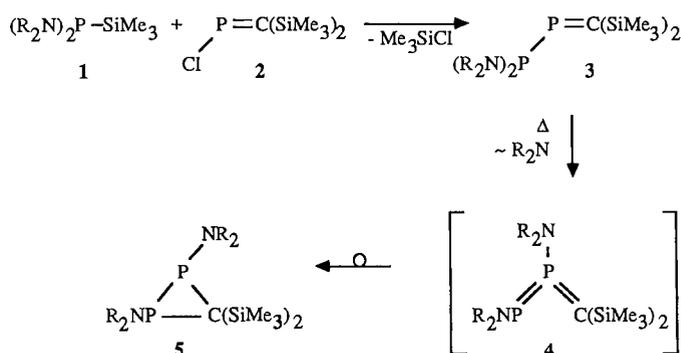
philic substitution of the *P*-chloro function of 1-chloro-2-(diisopropylamino)-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphirane (**6**) leads to alkyl, amino, phosphanyl, and arsanil derivatives **7a–d**. The corresponding hydrogen derivative **7e** is formed by reduction of **6** with tri-*n*-butylstannane. The molecular structure of **7c** as well as the NMR data of the diphosphiranes are discussed.

Für die Synthese von Diphosphiranen haben sich die Reaktion zwischen Dikalium-Salzen von Diphosphanen mit Dihalogenphosphanen^[1], die reduktive Halogen-Eliminierung aus Bis(halogenphosphanyl)-methanen^[2] sowie die Carben-Addition an Diphosphene^[3] und der Phosphandiyl-Transfer auf Methylenphosphane^[4] als besonders effektiv erwiesen^[5].

Untersuchungen zum Reaktionsverlauf des Phosphandiyl-Transfers am System Halogen(silyl)phosphan/Halogen(methylen)phosphan^[6] haben gezeigt, daß bei dieser Reaktion die reaktive Zwischenstufe eines 1-Halogen-1,2-diphospha-2-propens durchlaufen wird^[6]. Wir sind nun der Frage nachgegangen, inwieweit auch andere elektronegative Substituenten zu einer 1,2-Verschiebung befähigt sind^[7] und haben in diesem Zusammenhang das thermische Verhalten eines 1,1-Bis(amino)-1,2-diphospha-2-propens untersucht. Desweiteren berichten wir hier über die nucleophile Substitution eines *P*-Chlor-funktionellen Diphosphirans.

Die durch Vakuumdestillation in reiner Form zugängliche Verbindung **5** ist ein farbloser, unter Inertgas stabiler Feststoff.

Schema 1



$\text{R}_2\text{N} = 2,6\text{-Dimethylpiperidino}$

1,2-Diphospha-2-propen/Diphosphiran-Umlagerung

Die Umsetzung von Bis(2,6-dimethylpiperidino)(trimethylsilyl)phosphan^[8] (**1**) mit [Bis(trimethylsilyl)methylene]chlorophosphan^[9] (**2**) in Pentan führt bereits unter milden Reaktionsbedingungen zur Bildung des 1,2-Diphospha-2-propens **3**, dessen Konstitution durch die für diese Verbindungsklasse typischen^[10] NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten ($\delta^{31}\text{P} = 101.9, 432.1; J_{\text{PP}} = 239$ Hz bzw. $\delta^{13}\text{C} = 205.2; J_{\text{CP}} = 97.4, 21.2$ Hz) bewiesen wird.

Erwärmung der Reaktionslösung auf 50°C führt innerhalb weniger Stunden zu vollständigem Verschwinden dieser Signale sowie zur Ausbildung eines neuen Spinsystems, dessen NMR-Daten ($\delta^{31}\text{P} = -45.8; \delta^{13}\text{C} = 43.3, J_{\text{CP}} = 80.0$ Hz) die Entstehung des zu **3** isomeren Diphosphirans **5** anzeigen. Die für die Umlagerung $3 \leftrightarrow 5$ plausible Zwischenstufe eines Methylenphosphens **4** konnte dabei spektroskopisch nicht nachgewiesen werden (Schema 1).

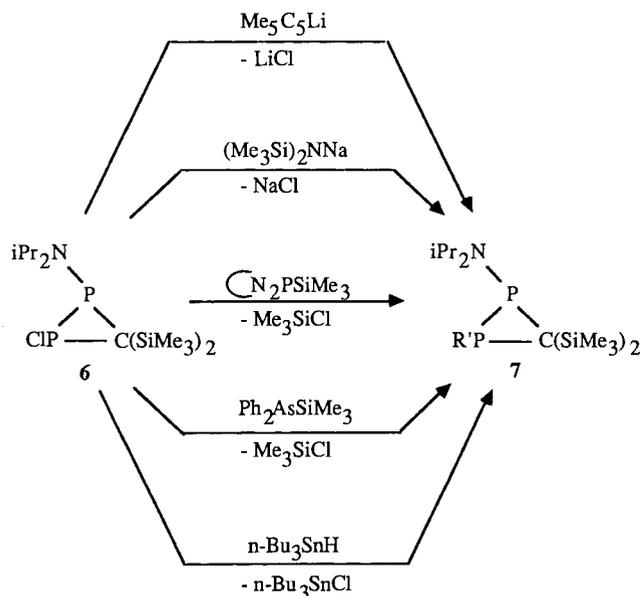
Synthese von Diphosphiran-Derivaten durch nucleophile Substitution des Chlors im Diphosphiran **6**

Ähnlich wie Chlorphosphirane^[11] läßt sich das Chlordiphosphiran **6** nach gängigen Synthesepinzipien unter Erhalt des Ringgerüsts derivatisieren. Neben den bekannten Varianten, wobei als Nucleophile entweder Alkalimetallorganyle und Amide verwendet werden (Bildung von **7a, b**), ist die Einführung von Phosphanyl- und Arsanil-Substituenten durch Umsetzung von **6** mit Silylphosphanen bzw. -arsanen in Gegenwart einer Hilfsbase (HMPT) unter Abspaltung von Chlorsilan möglich (\rightarrow **7c, d**). Ein Cl/H-Austausch konnte darüber hinaus durch Umsetzung von **6** mit Tri-*n*-butylstannan realisiert werden (**7e**; Schema 2).

Sämtliche Verbindungen **7a–e** lassen sich als farblose bis gelbe Flüssigkeiten oder Festkörper isolieren.

Die aufgrund sterischer Effekte naheliegende *trans*-Anordnung der Phosphorsubstituenten wurde im Fall von **7c**

Schema 2



R'	Me ₅ C ₅	(Me ₃ Si) ₂ N	(R ₂ N) ₂ P	Ph ₂ As	H
7	a	b	c	d	e

$\text{C} \text{---} \text{N} = 2,6\text{-Dimethylpiperidino}$

durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen (Abb. 1)^[12]. Der P₂C-Dreiring bildet ein innerhalb der Fehlergrenzen gleichschenkliges Dreieck. Die gegenüber einer Einfachbindung leicht gedehnten P/C-Bindungen [P(1)–C(1) 188.4(3), P(2)–C(1) 189.1(4) pm] gehen mit einer deutlich verkürzten P(1)–P(2)-Bindung [215.9(1) pm] einher, die den kleinen endocyclischen Winkel am Kohlenstoffatom [69.8(1)°] erklärt. Eine mit 7c vergleichbare Bindungssituation, die eine Beschreibung des Ringsystems im Sinne eines Donor-Akzeptor- π -Komplexes zwischen einem Diphosphen und einem Carben nahelegt^[13], ist bislang nur bei Phosphabicyclobutanen mit dem P₂-Fragment in der Brückenkopfposition beobachtet worden^[14]. Die Substituenten der Ringphosphor-Atome weisen eine *all-trans*-Konformation auf [τ P(1)–P(2)–P(3)–N(3) = 177°], wobei die „freien“ Elektronenpaare an P(2) und P(3) einen Winkel von 155° bilden. Dieser ist signifikant größer als der zwischen P(1) und P(2), dessen „freie“ Elektronenpaare in Richtung einer orthogonalen Anordnung (104°) ausgerichtet sind. Die exocyclischen Winkel an den Phosphor-Atomen wie auch der PN- bzw. PP-Abstand entsprechen typischen Strukturmerkmalen von Aminophosphanen und Diphosphanen.

Die Lage des ³¹P-NMR-Signals der P(R)-Gruppierung wird im wesentlichen durch die elektronischen Eigenschaften des Substituenten bestimmt. Hierbei bewirken elektrophile Liganden eine Tieffeldverschiebung durch Entschirmung des Phosphor-Kerns [$\delta = -167.4$ (7d) vs. -15.9 (6)]. Diese resultiert aus einer Zunahme des s-Charakters in den Phosphorbindungen und äußert sich ebenfalls in einem

Anstieg der P/P-Kopplungskonstanten [$J_{PP} = 167.4$ Hz (7d) vs. 252.0 (6)]. Einen vergleichbaren Trend induzieren voluminöse Liganden^[15] durch Einebnung des Phosphorzentrums [$\delta = 7.7$, $J_{PP} = 250.0$ Hz (7b)].

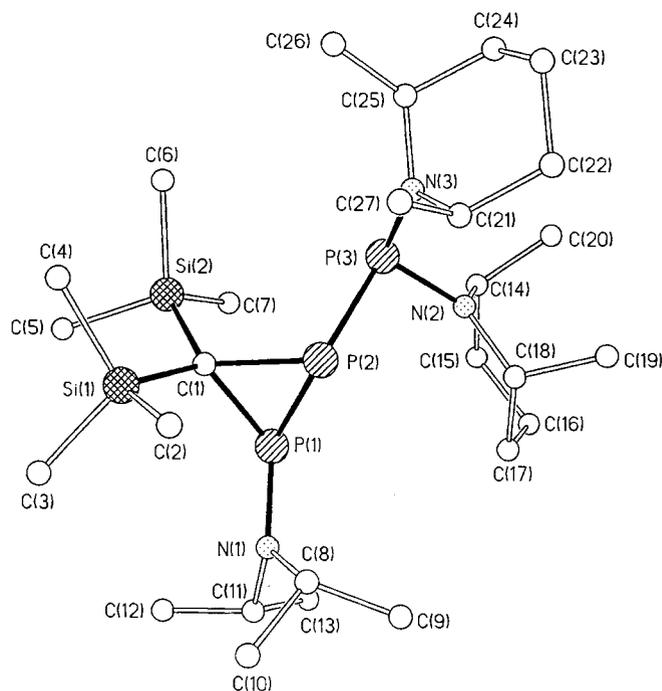


Abb. 1. Molekülstruktur von 7c im Kristall. – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°], Standardabweichungen in Klammern: P(1)–P(2) 215.9(1), P(1)–C(1) 188.4(3), P(2)–C(1) 189.1(4), P(1)–N(1) 169.3(3), P(2)–P(3) 223.8(1), Si(1)–C(1) 188.9(3), Si(2)–C(1) 189.9(4); P(2)–P(1)–N(1) 108.3(1), P(2)–P(1)–C(1) 55.3(1), P(1)–P(2)–P(3) 106.3(1), P(1)–C(1)–P(2) 69.8(1), P(1)–P(2)–C(1) 55.0(1)

Der Betrag der PP-Kopplungskonstanten über zwei Bindungen [$^2J_{PP} = 64.0$ Hz (7c)] stimmt mit der räumlichen Annäherung der „freien“ Elektronenpaare an P(1) und P(3) überein^[16]. [Diederwinkel zwischen den „freien“ Elektronenpaaren an P(1) und P(3) 64°; τ C(1)–P(1)–P(3)–N(3) 56°, τ N(1)–P(1)–P(3)–N(2) 72°].

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgas (Argon) durchgeführt. Verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. – NMR: ³¹P: Varian FT 80 A (32.2 MHz), externer Standard 85proz. H₃PO₄; ¹³C: Bruker WH 90 (22.6 MHz), externer Standard TMS; ¹H: Bruker WH 90 (90 MHz), externer Standard TMS. Lösungsmittel wenn nicht anders vermerkt, [D₆]Benzol. Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Die Aufspaltung von Signalen bezeichnen, wenn nicht anders spezifiziert, Kopplungen mit dem ³¹P-Kern. – MS: VG Instruments VG 12-250 bzw. Kratos MS 50, 70 eV, Direkteinlaß. Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das häufigste Isotop eines Elements. – Analysen der Elemente C, H, N wurden im Mikromaßstab an einem Gerät Heraeus CHN-O-Rapid durchgeführt.

1,1-Bis(2,6-dimethylpiperidino)-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-diphospha-2-propen (3): Zu einer Lösung von 1.8 g (8 mmol) 2¹⁹ in

5 ml Pentan gibt man bei -78°C eine Lösung von 2.63 g (8 mmol) Bis(2,6-dimethylpiperidino)(trimethylsilyl)phosphan (**1**)^[6] in 2.5 ml Pentan. Man erwärmt innerhalb von 15 h auf Raumtemp. und entfernt alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. Der Rückstand enthält zu ca. 95% **3** als hellgelbes Öl. Eine destillative Aufarbeitung scheiterte an der oberhalb 25°C bereits einsetzenden Isomerisierung in das Diphosphiran **5**. — ^{31}P -NMR: $\delta = 432.1$ (d, $J_{\text{PP}} = 239.3$ Hz) P=C; 101.9 (d, $J_{\text{PP}} = 239.3$ Hz) PN_2 ; — ^{13}C -NMR: $\delta = 2.4$ (d, $J = 13.9$ Hz) SiC_3 ; 4.3 (dd, $J_{\text{CP}} = 12.1$, $J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz) SiC_3 ; 14.5 (s) NCCCH_2 ; 23.4 (d, $J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz) NCCH_3 ; 24.1 (s) NCCH_3 ; 24.5 (d, $J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz) NCCH_3 ; 26 (s) NCCH_3 ; 31.2 (s) NCCH_2 ; 32.2 (s) NCCH_2 ; 33.2 (s) NCCH_2 ; 45.6 (pt, $J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz) NCH; 48.5 (d, $J_{\text{CP}} = 22.7$ Hz) NC; 50.3 (d, $J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz); 50.8 (d, $J_{\text{CP}} = 15.4$ Hz) NC; 205.2 (dd, $J_{\text{CP}} = 97.4$, 21.2 Hz) P=C. — ^1H -NMR: $\delta = 0.37$ (d, $J_{\text{HP}} = 2.0$ Hz, 9H), SiCH_3 ; 0.49 (d, $J_{\text{HP}} = 1.3$ Hz, 9H) PCSiCH_3 ; 1–1.5 (m, 28H) CH_2 , CH_3 (nicht zugeordnet).

1,2-Bis(2,6-dimethylpiperidino)-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphiran (5): Eine Lösung von 3.2 g (7.2 mmol) **3** in C_6D_6 wird ca. 2 h auf 50°C erwärmt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert den Rückstand i. Vak. Man erhält so 1.02 g (32%) **5**, Sdp. $116^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr (Schmp. $159-161^{\circ}\text{C}$). — ^{31}P -NMR: $\delta = -45.8$ (s). — ^{13}C -NMR: $\delta = 3.0$ („t“, $J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz) SiC_3 ; 13.4 (s) NCCCH_2 ; 20.7 („t“, $J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz) NCCH_3 ; 21.9 (s) NCCH_3 ; 31.5 (s) NCCH_2 ; 43.3 (t, $J_{\text{CP}} = 80$ Hz) P_2C ; 52.5 (d, $J_{\text{CP}} = 13.9$ Hz) NCH; 53.2 (d, $J_{\text{CP}} = 8.8$ Hz) NC. — ^1H -NMR: $\delta = 0.29$ (s, 18H) SiCH_3 ; 1–1.565 (m, 12H) CH_2 nicht zugeordnet; 1.29 (d, $J_{\text{HH}} = 5$ Hz, 6H) NCCH_3 ; 1.37 (d, $J_{\text{HH}} = 25$ Hz, 6H) NCCH_3 ; 3.18 (br, 2H) NCH; 3.47 (br, 2H) NCH. — MS, m/z (%): 444 [M^+] (1); 371 [$\text{M}^+ - \text{H}_9\text{C}_3\text{Si}$] (1); 332 [$\text{M}^+ - \text{H}_{14}\text{C}_7\text{N}$] (7); 220 [$\text{H}_{18}\text{C}_7\text{P}_2\text{Si}_2^+$] (3); 147 [$\text{H}_9\text{C}_4\text{P}_2\text{Si}^+$] (100); 73 [$\text{H}_9\text{C}_3\text{Si}^+$] (43) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ Ber. 444.2675 Gef. 444.2675 (MS)

1-(Diisopropylamino)-2-(pentamethylcyclopentadienyl)-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphiran (7a): Zu einer Suspension von 0.72 g (5.1 mmol) Pentamethylcyclopentadienyllithium in ca. 5 ml *n*-Pentan gibt man im Laufe von 30 s bei -78°C eine Lösung von 1.8 g (5.1 mmol) **6** in 1 ml Pentan. Man erwärmt innerhalb von 15 h auf Raumtemp. und filtriert anschließend den entstandenen Niederschlag ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man **7a** als rotes Öl in reiner Form. Die ^{31}P -NMR Daten [$\delta = -59.7$ PN; -106.6 ($J_{\text{PP}} = 233.6$ Hz) $\text{P}(\text{C}_3\text{Me}_5)$] stimmen mit Literaturwerten^[6] von **7a** überein.

1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2-(diisopropylamino)-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphiran (7b): Zu einer Lösung von 2.0 g (5.6 mmol) **6** in 4 ml THF gibt man bei -78°C langsam eine Lösung von 1.0 g (5.6 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in ca. 15 ml THF. Man erwärmt innerhalb von 15 h auf Raumtemp. Die Reaktionslösung wird i. Vak. eingeeengt, der Rückstand mit *n*-Pentan aufgenommen und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird wiederum i. Hochvak. von flüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhält auf diese Weise rohes **7b** (>95%), das aufgrund seiner Thermolabilität destillativ nicht weiter gereinigt werden konnte. — ^{31}P -NMR: $\delta = 7.7$ PNSi_2 ; -68.1 ($J_{\text{PP}} = 250.0$ Hz) PN. — ^{13}C -NMR: $\delta = 1.3$ (s) NSiC_3 ; 3.8 („t“, $J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz) CSiC_3 ; 23.3 (d, $J_{\text{CP}} = 5.9$ Hz) NCC_2 ; 23.9 (d, $J_{\text{CP}} = 11$ Hz) NCC_2 ; 31.9 (dd, $J_{\text{CP}} = 78$, $J_{\text{CP}} = 65.9$ Hz) P_2C ; 50.3 (d, $J_{\text{CP}} = 6.6$ Hz) PNC; 50.7 (d, $J_{\text{CP}} = 7.4$ Hz) PNC. — MS, m/z (%): 320 [$\text{M}^+ - \text{H}_{18}\text{C}_6\text{N}$] (13); 221 [$\text{H}_{19}\text{C}_7\text{P}_2\text{Si}_2^+$] (3); 191 [$\text{H}_{18}\text{C}_6\text{NPSi}_2^+$] (5); 147 [$\text{H}_9\text{C}_4\text{P}_2\text{Si}^+$] (21); 131 [$\text{H}_{14}\text{C}_6\text{NP}^+$] (7); 100 [$\text{H}_{14}\text{C}_6\text{N}^+$] (15); 73 [$\text{H}_9\text{C}_3\text{Si}^+$] (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{19}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_4$ Ber. 480.2526 Gef. 480.2526 (MS)

1-[Bis(2,6-dimethylpiperidino)phosphanyl]-2-(diisopropylamino)-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphiran (7c) und **1-(Diisopropyl-**

amino)-2-(diphenylarsanyl)-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphiran (7d): Zu einer Lösung von 1.1 g (3.1 mmol) **6** in 2 ml Toluol gibt man bei -78°C eine Lösung von 1 g (3.1 mmol) **1** in ca. 1 ml Toluol und 3 Tropfen HMPT bzw. 0.94 g (3.1 mmol) Diphenyl(trimethylsilyl)arsan. Man läßt die Lösung unter ständigem Rühren innerhalb von ca. 15 h auf Raumtemp. erwärmen. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel und gebildetes Chlortrimethylsilan i. Vak. und nimmt den Rückstand in 2 ml CDCl_3 auf. Durch Kristallisation bei -30°C erhält man 0.77 g (43%) **7c**, Schmp. $153-156^{\circ}\text{C}$, als blaßgelben und 0.63 g (37%) **7d**, Schmp. $130-133^{\circ}\text{C}$, als gelben Feststoff.

7c: ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 111.7$ (dd, $J_{\text{PP}} = 257.8$, 59.2 Hz) PN_2 ; 58.6 (dd, $J_{\text{PP}} = 215.8$, 59.2 Hz) PN; -167.5 (dd, $J_{\text{PP}} = 257.8$, 215.8 Hz) PP_2 . — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.7$ (d, $J_{\text{CP}} = 8.4$ Hz) SiC_3 ; 4.4 (dd, $J_{\text{CP}} = 15.3$, 11.2 Hz) SiC_3 ; 14.1 (s) NCCCH_2 ; 14.2 (s) NCCCH_2 ; 23.6 (s) NCCH_3 ; 23.7 (d, $J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz) NCCH_3 ; 23.9 („t“, $J = 6.7$ Hz) NCCH_3 ; 24.6 (s) NCCH_3 ; 25.1 (s) NCCH_3 ; 31.5 NCCH_2 ; 31.6 (d, $J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz) NCCH_2 ; 31.9 (s) NCCH_2 ; 32.3 (s) NCCH_2 ; 49.0 („t“, $J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz) NCH; 51.3 (dd, $J_{\text{CP}} = 14.4$, 11.2 Hz) NCH; 52.1 (dd, $J_{\text{CP}} = 16.7$, 5.2 Hz) NCH; 52.4 (dd, $J_{\text{CP}} = 8.7$, 11.2 Hz) NCH; 52.8 (dd, $J_{\text{CP}} = 9.6$, 9.1 Hz) NCH. Die Signale für das Ring-C-Atom konnten nicht identifiziert werden. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.17$ (d, $J_{\text{HP}} = 1.8$ Hz, 9H) SiCH_3 ; 0.21 (d, $J_{\text{HP}} = 1.3$ Hz, 9H) SiCH_3 ; 1–2 (m, nicht zugeordnet, 48H) CH_2 , CH_3 ; 3.28 (m, nicht aufgelöst, 1H) NCH; 3.83 (m, nicht aufgelöst, 2H) NCH; 4.20 (m, nicht aufgelöst, 1H) NCH. — MS, m/z (%): 576 [M^+] (1); 255 [$\text{H}_{28}\text{C}_{14}\text{N}_2\text{P}^+$] (61); 144 [$\text{H}_{15}\text{C}_7\text{NP}^+$] (100); 73 [$\text{H}_9\text{C}_3\text{Si}^+$] (28) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{27}\text{H}_{60}\text{N}_3\text{P}_3\text{Si}_2$ (575.9) Ber. C 56.31 H 10.50 N 7.30
Gef. C 56.19 H 10.41 N 7.25

7d: ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -52.4$ (d, $J_{\text{PP}} = 200.6$ Hz) PN; -142.7 (d, $J_{\text{PP}} = 200.6$ Hz) PAs. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.2$ (d, $J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz) SiC_3 ; 3.3 (d, $J_{\text{CP}} = 8.8$ Hz) SiC_3 ; 22.3 (dd, $J_{\text{CP}} = 90.8$, 65.9 Hz) P_2C ; 22.8 (d, $J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz) NCC; 23.3 (d, $J_{\text{CP}} = 5.9$ Hz) NCC_2 ; 49.8 (d, $J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz) NC; 50.3 (d, $J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz) NC; 131.0 (d, $J_{\text{CP}} = 6.3$ Hz) C-1 (Ph); 132.5 (d, $J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz) C-1 (Ph); weitere Signale nicht zugeordnet. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.16$ (d, $J_{\text{HP}} = 2.8$ Hz, 9H) SiCH_3 ; 0.19 (d, $J_{\text{HP}} = 1.4$ Hz, 9H) SiCH_3 ; 0.89 (d, $J_{\text{HP}} = 7$ Hz, 6H) NCCH_3 ; 1.0 (d, $J_{\text{HP}} = 7$ Hz, 6H) NCCH_3 ; 3.11 (m, nicht aufgelöst, 2H) NCH; 7.18–7.8 (m, 10H) Ph. — MS, m/z (%): 549 [M^+] (28); 535 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (4); 458 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$] (6); 320 [$\text{M}^+ - \text{H}_{10}\text{C}_{12}\text{As}$] (30); 152 [$\text{H}_5\text{C}_6\text{As}^+$] (16); 147 [$\text{H}_9\text{C}_4\text{P}_2\text{Si}^+$] (14); 100 [$\text{H}_{14}\text{C}_6\text{N}^+$] (38); 73 [$\text{H}_9\text{C}_3\text{Si}^+$] (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{AsNP}_2\text{Si}_2$ Ber. 549.1547 Gef. 549.1536 (MS)

1-(Diisopropylamino)-3,3-bis(trimethylsilyl)diphosphiran (7e): Zu einer Lösung von 0.42 g (1.18 mmol) **6** in 1.5 ml THF gibt man bei 0°C eine Lösung von Tri-*n*-butylstannan (5% Überschuß) in 0.5 ml THF. Man erwärmt innerhalb von 15 h auf Raumtemp. Durch Stehenlassen bei -80°C über mehrere Tage kann ein Teil des gebildeten Chlorstannans ausgefroren und abgetrennt werden. Durch Kurzwegdestillation erhält man 0.22 g (52%) **7e**. Sdp. $69-71^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr. — ^{31}P -NMR: $\delta = -65.9$ (d, $J_{\text{PP}} = 167.4$ Hz) PN; -240.9 (dd, $J_{\text{PP}} = 167.4$, $J_{\text{PH}} = 152.7$ Hz) PH. — ^{13}C -NMR: $\delta = 0.3$ (d, $J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz) SiC_3 ; 3.2 (d, $J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz) SiC_3 ; 8.9 (dd, $J_{\text{CP}} = 97.8$, 54.3 Hz) P_2C ; 23.1 (d, $J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz) NCC_2 ; 23.3 (dd, $J_{\text{CP}} = 7.6$, 1.4 Hz) NCC_2 ; 50.6 (d, $J_{\text{CP}} = 7$ Hz) NC; 51.2 (d, $J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz) NC. — ^1H -NMR: $\delta = -0.15$ (d, $J_{\text{HP}} = 2.6$ Hz, 9H) SiCH_3 ; 0.16 (d, $J_{\text{HP}} = 1$ Hz, 9H) SiCH_3 ; 1.07 (d, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H) CCH_3 ; 1.25 (d, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 6H) CCH_3 ; 3.07 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1H) NCH; 3.19 (sept, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1H) NCH. — MS, m/z (%): 321

[M⁺] (4); 220 [H₁₈C₇P₂Si₂⁺] (32); 147 [H₉C₄P₂Si⁺] (6); 100 [H₁₄C₆N⁺] (58), 73 [H₉C₃Si⁺] (100) und weitere Fragmente.

C₁₃H₃₃NP₂Si₂ Ber. 321.1627 Gef. 321.1630 (MS)

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

	x	y	z	U(eq)
P(1)	-1108(1)	4542(1)	2537(1)	38(1)
P(2)	-246(1)	3865(1)	1855(1)	36(1)
P(3)	1174(1)	3410(1)	2997(1)	36(1)
Si(1)	-2912(1)	3543(1)	1044(1)	57(1)
Si(2)	-1792(1)	3306(1)	3255(1)	54(1)
N(1)	-1665(3)	5130(1)	1764(2)	51(1)
N(2)	2158(3)	4003(1)	3363(2)	45(1)
N(3)	1627(3)	2891(1)	2294(2)	42(1)
C(1)	-1695(3)	3729(2)	2147(2)	36(1)
C(2)	-2551(4)	3704(3)	-81(3)	81(2)
C(3)	-4295(4)	4001(3)	991(4)	93(2)
C(4)	-3257(6)	2683(3)	978(4)	108(3)
C(5)	-3359(4)	3368(3)	3334(4)	106(3)
C(6)	-1373(5)	2447(2)	3271(4)	83(2)
C(7)	-859(4)	3657(2)	4377(3)	71(2)
C(8)	-1405(3)	5236(2)	861(3)	56(2)
C(9)	-352(4)	5676(3)	930(4)	86(2)
C(10)	-2491(5)	5464(3)	93(4)	91(2)
C(11)	-2080(4)	5698(2)	2186(4)	73(2)
C(12)	-3279(5)	5562(3)	2355(4)	103(3)
C(13)	-1195(6)	5940(2)	3074(4)	104(3)
C(14)	2689(5)	4031(3)	4385(3)	80(2)
C(15)	2508(7)	4682(3)	4770(4)	126(4)
C(16)	2826(6)	5225(3)	4210(5)	109(3)
C(17)	2160(5)	5165(2)	3191(4)	81(2)
C(18)	2402(3)	4534(2)	2807(3)	57(2)
C(19)	3629(4)	4525(3)	2665(4)	96(3)
C(20)	4000(6)	3840(4)	4676(5)	172(4)
C(21)	1877(4)	3037(2)	1392(3)	56(2)
C(22)	3148(5)	2864(2)	1427(5)	93(3)
C(23)	3470(5)	2195(3)	1777(5)	101(3)
C(24)	3247(4)	2109(3)	2738(4)	89(2)
C(25)	1972(4)	2261(2)	2699(3)	58(2)
C(26)	1129(5)	1733(2)	2238(4)	76(2)
C(27)	992(5)	2729(2)	541(3)	86(2)

Strukturbestimmung von **7c**^[12]: Ein gelboranger Kristall, gewonnen aus Deuteriochloroform, wurde auf einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) vermessen (ω -scans). Von 6105 symmetrie-

unabhängigen Reflexen wurden 4710 Reflexe mit $|F| > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung verwendet. Die Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome mit einem „Riding“-Modell verfeinert. Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit dem SHELXTL PLUS-Programm-System^[12] durchgeführt. Kristallgröße $0.5 \times 0.5 \times 0.6 \text{ mm}$; monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$; Summenformel $C_{27}H_{60}N_3Si_2P_3$; Molekülmasse 575.9; $a = 11.749(2)$, $b = 21.144(4)$, $c = 14.800(3) \text{ \AA}$, $\beta = 106.05(2)^\circ$; $V = 3.533 \text{ nm}^3$; $Z = 4$; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.25 \text{ mm}^{-1}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.08 \text{ g cm}^{-3}$, $2\Theta_{\text{max.}} = 50^\circ$; 316 verfeinerte Parameter; Restelektronendichte 0.47 e/\AA^3 ; $R = 0.061$; $R_w = 0.065$ [$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$].

- [1] M. Baudler, B. Carlsohn, *Z. Naturforsch. Teil B*, **1977**, *32*, 1490–1492.
 [2] A. A. Prishchenko, Z. S. Novihova, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1980**, *50*, 689.
 [3] J. Bellan, G. Etemad-Modhadam, M. Pagard, M. Koenig, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1145–1146.
 [4] E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, W. W. Schoeller, *Phosphorus Sulfur Rel. Elem.* **1983**, *18*, 35–38.
 [5] Review: F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1004–1006.
 [6] R. Steubel, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1245–1251.
 [7] Aminverschiebungen sind im Bis(imino)phosphoran-System beobachtet worden: J. Böske, E. Niecke, M. Nieger, E. Ocando, J. P. Majoral, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *28*, 499–504.
 [8] E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, noch unveröffentlicht.
 [9] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2159–2160.
 [10] D. Bergmann, J. Hinze, *Structure Bonding* **1987**, *66*, 145.
 [11] E. Niecke, M. Leuer, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 453–461.
 [12] G. M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1989**. — Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56692, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [13] M. J. Dewar, G. P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 783–791.
 [14] R. Appel, B. Niemann, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 957–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 957–958; E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 945–946; P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 798–799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 764–765.
 [15] M. Gouygou, J. Bellan, J. Escudie, C. Couret, A. Dubourg, J.-P. Declercq, M. Koenig, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 593–595.
 [16] M. Baudler, B. Makowka, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *528*, 7–28, sowie zitierte Literatur.

[347/92]