

Preliminary communication

ZUR KENNTNIS NICHTMETALLISCHER IMINVERBINDUNGEN

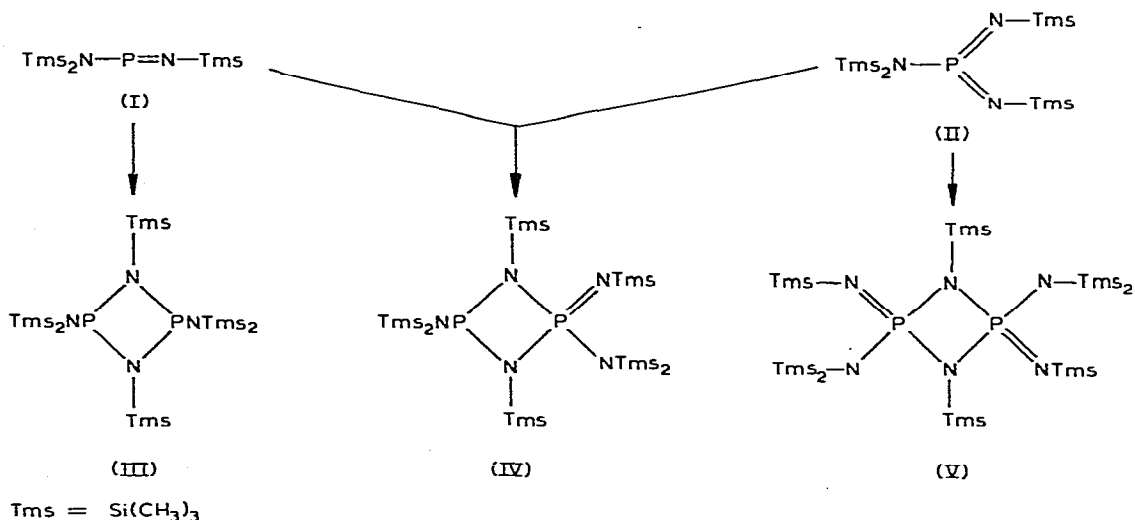
LXXVII*. DIMERES AMINODIIMINOPHOSPHORAN

ROLF APPEL* und MECHTHILD HALSTENBERG

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Max-Planck-Strasse 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 27. September 1976)

Koordinativ ungesättigte Phosphazene wie das Aminoiminophosphin (I) [1] und das Aminodi(imino)phosphoran (II) [1], neigen zur Addition an polare Element-Ylide [1—5]. Beim Fehlen fremder ylidischer Doppelbindungen erfolgt die Absättigung durch Cycloaddition an den (P=N)-Bindungen, wie zuerst bei der Reaktion zwischen I und II zu IV beobachtet wurde [6]. Sie führt im Falle von I auch durch (2+2)-Cycloaddition zum Diaza- λ^3, λ^3 -diphosphetidin (III), wie erst kürzlich gezeigt werden konnte [7].



Eine analoge Dimerisierung fanden wir jetzt beim silylierten Aminodi(imino)phosphoran (II). Obschon II in monomerer Form relativ stabil zu sein scheint, beobachteten wir bei älteren Substanzproben wiederholt eine Beimengung des

*LXXVI. Mitteilung siehe Ref. 8.

Dimeren V. Erwartungsgemäss lassen sich durch längeres Erwärmen der reinen Substanz auf höhere Temperatur grössere Mengen des Diaza- λ^5, λ^5 -diphosphetidins gewinnen, womit nun die Reihe der aminoiminosubstituierten P_2N_2 -Heterocyclen mit drei- und fünfbändigem Phosphoratom im Vierring vervollständigt ist.

Zusammensetzung und Struktur von V sind durch Elementaranalyse, Massen- und NMR-Spektren gesichert.

Arbeitsvorschrift

3.66 g (10 mmol) II werden 8 h auf 190°C erhitzt. Man nimmt in 10 ml Dichlormethan auf und fällt das entstandene (V) durch Zugabe von Acetonitril aus. Nach wiederholtem Umfällen aus Dichlormethan/Acetonitril erhält man 1.43 g (39%) reines V vom Schmp. 251°C (Zers.). Gef.: C, 39.51; H, 10.26; N, 11.51; P, 8.51; Mol.-Masse kryosk. in C_6H_{12} 723. $C_{24}H_{72}N_6P_2Si_8$ (731.6) ber.; C, 39.41; H, 9.92; N, 11.49; P, 8.47%. 1H -NMR (CD_2Cl_2 , TMS int., versuchsweise Zuordnung): δ -0.42 ppm (s, Tms Ring) δ -0.35 ppm (Die restlichen Silylimid- und Silylamid-Signale kollaborieren zu einem breiten Singulett). ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2 , 85 proz. H_3PO_4 ext., protonenentkoppelt): δ + 26.6 ppm Massenspektrum (Direkteinlass, Probentemperatur 140°C, Ionenquellentemperatur 270°C, 20 eV). Charakteristische Fragmentationen: m/e 730 (12%, M^+) 715 (100%, $M^+ - CH_3$), 643 (10%), 365 (10%, $[(CH_3)_3Si]_2NP[NSi(CH_3)_3]_2$), 350 (12%, $[(CH_3)_3Si]_2NP[NSi(CH_3)_3]NSi(CH_3)_2$).

Literatur

- 1 Übersichtsartikel: E. Niecke und O.J. Scherer, Nachr. Chem. Techn. 23 (1975) 395.
- 2 R. Appel und M. Halstenberg, Angew. Chem. 87, (1975) 810.
- 3 R. Appel und M. Halstenberg, Angew. Chem. 87, (1975) 811.
- 4 R. Appel und M. Halstenberg, J. Organomet. Chem., 116 (1976) C13.
- 5 R. Appel und M. Halstenberg, Angew. Chem. im Druck.
- 6 R. Appel und M. Halstenberg, J. Organomet. Chem., 99 (1975) C25.
- 7 E. Niecke, W. Flick und S. Pohl, Angew. Chem. 88(1976) 305.
- 8 R. Appel und M. Halstenberg, Chem. Ber., im Druck.