

Preliminary communication

UNTERSUCHUNGEN AN PHOSHAZENEN DER KZ 2 UND 3

VIII*. (2 + 2)-CYCLOADDITIONEN INSTABILER PHOSPHA(V)AZENE DER KOORDINATIONSZAHL 3

EDGAR NIECKE* und W. FLICK

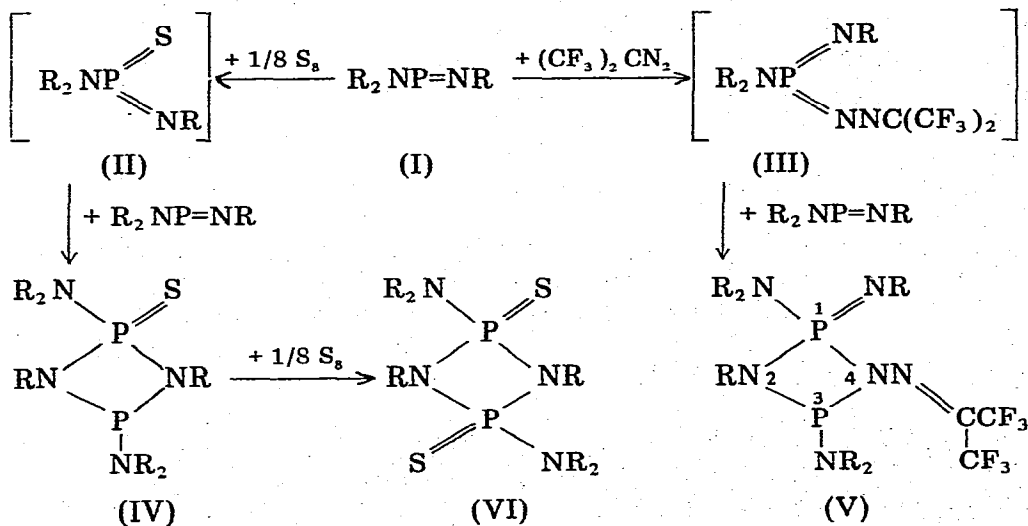
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen,
 Tammannstrasse 4 (Deutschland)

(Eingegangen den 3. November 1975)

Während Amino-iminophosphorane der Koordinationszahl 3 mit geeigneten Amin- und Imin-Substituenten in monomerer Form isolierbar sind [1], lassen sich instabile Verbindungen dieses Typs durch orientierungsspezifische Cycloadditionsreaktionen nachweisen [2,3].

Bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphin (I) mit Schwefel bzw. Bis(trifluormethyl)diazomethan gelang uns der Existenznachweis der Phospha(V)azene (II) bzw. (III) durch (2+2)-Cycloaddition mit dem Amino-iminophosphin (I).

Diese Reaktion führt zur Bildung der Phosphor-Stickstoff-Vierringheterocyclen IV bzw. V.



$R = Si(CH_3)_3$

*VII. Mitteilung siehe Ref. 4.

IV lässt sich durch Schwefel in das Diazadiphosphetidin-dithia-Derivat VI überführen. Eine Entscheidung darüber, ob VI auch direkt aus II entsteht, war über eine ^{31}P -NMR-spektroskopisch kontrollierte Reaktion nicht zu treffen.

Die Umsetzung von I mit Bis(trifluormethyl)diazomethan im Überschuss hingegen führt zu einem Feststoff VII mit der analytischen Zusammensetzung des Intermediärproduktes jedoch der doppelten Molmasse. Dieser zerfällt in Lösung in unübersichtlicher Weise.

Die Diazadiphosphetidine IV, V und VI liegen aufgrund der NMR-Daten jeweils in nur einer Isomerenform vor.

Arbeitsvorschrift

Sämtliche Umsetzungen wurden in N_2 -Schutzgasatmosphäre unter Verwendung abs. Lösungsmittel durchgeführt. Die ^1H -NMR-Spektren (60 MHz) wurden in ca. 20 proz. CH_2Cl_2 (V in 20 proz. C_6H_6)-Lösung (TMS intern), die ^{19}F -NMR-Spektren in ca. 10 proz. CFCl_3 -Lösung (CFCl_3 ext.) und die ^{31}P -NMR-Spektren in ca. 20 proz. C_6H_{12} -Lösung (H_3PO_4 ext.) mit Hilfe der FT-Technik an einem Bruker-HX-8 Kerninduktionsspektrometer vermessen. Die IR-Spektren der Festkörper wurden als Verreibung mit Nujol an einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer Modell 325 und die Massenspektren an einem Varian MAT CH_5 aufgenommen. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

1. 2,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1-thia-2,4-1 λ^5 ,3 λ^3 -diazadiphosphetidin (IV)

Zu 1.8 g (56 mMol) S_8 gelöst in 30 ml CS_2 werden bei 50°C 25 g (90 mMol) I getropft. Anschliessend wird bei gleicher Temperatur etwa 3 Stunden gerührt. Der nach Abkühlung und Einengung der Reaktionslösung ausfallende farblose Festkörper wird abfiltriert und mit wenig CS_2 gewaschen. Sublimation bei $150^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr oder Umkristallisation des Rohproduktes aus C_6H_{12} ergibt 12 g (45 % bezogen auf eingesetztes Amino-iminophosphin) III. Fp. 127°C (Zers.). ^1H -NMR: komplexes Spektrum im Silylbereich von -0.32 bis -0.54 ppm. ^{31}P -NMR: $\delta(\text{P}^{\text{V}}) -64.5$ ppm, $\delta(\text{P}^{\text{III}}) -120.5$ ppm, $^2J(\text{P}^{\text{III}} - \text{P}^{\text{V}}) 36.6$ Hz. IR (charakt. Absorptionen (cm^{-1})): 954 st, 925 st: ν_{as} (PN-Ring) und ν_{as} (SiN); (keine $\nu(\text{P}=\text{N})$). Massenspektrum (70 eV): m/e 588 (28%) M^+ ; 573 (22%) $M^+ - \text{CH}_3$; 515 (45%) $M^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; 500 (45%) $M^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{CH}_3$; 483 (100%) $M^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{S}$: und weitere Bruchstücke. (Gef.: C, 36.29; H, 9.28; N, 9.97; P, 10.85; S, 6.05; Mol.-Gew. 562. $\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{P}_2\text{SSi}_6$ ber.: C, 36.72; H, 9.17; N, 9.52; P, 10.52; S, 5.45 %; Mol.-Gew. 588.7).

2. 2-Trimethylsilyl-4-bis(trifluormethyl)azomethan-1,3-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1-trimethylsilylimino-2,4-1 λ^5 ,3 λ^3 -diazadiphosphetidin (V)

Bei 0°C werden zu 7 g (25 mMol) I gelöst in 40 ml C_6H_{12} über einen Trockeneiskühler 3 g (17 mMol) $(\text{CF}_3)_2\text{CN}_2$ kondensiert. Anschliessend wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht und etwa 2 Stunden gerührt. Der nach Einengen der Reaktionslösung ausfallende farblose Festkörper wird abfiltriert und sublimiert. Sublp. $130-135^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. Ausb. 4 g

V (44 % bezogen auf eingesetztes Amino-iminophosphin). $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{P}=\text{NSiCH}_3) -0.09$ ppm, $^4J(\text{PH})$ 0.45 Hz: komplexes Spektrum im Silyl-bereich von -0.33 bis -0.40 ppm. $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta(\text{CF}_3(\text{A})) + 65.28$ ppm; $\delta(\text{CF}_3(\text{B})) + 60.41$ ppm; $^4J(\text{FF})$ 7.1 Hz; $J(\text{P} \cdots \text{F}(\text{B}))$ 73.0 Hz. $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta(\text{P}^{\text{V}}) + 9.9$ ppm; $\delta(\text{P}^{\text{III}}) -124.2$ ppm; $^2J(\text{P}^{\text{V}}-\text{P}^{\text{III}})$ 12 Hz. IR (charakt. Absorptionen (cm^{-1})): 1596 st; $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1360 sst; $\nu(\text{P}=\text{N})$; 1165 m, 1148 sst, 1133 m, 1112 m; $\nu(\text{CF}_3)$. Massenspektrum (70 eV): m/e 734 (6%) M^+ ; 719 (22%) $M^+ - \text{CH}_3$; 715 (2%) $M^+ - \text{F}$; 665 (4%) $M^+ - \text{CF}_3$; 661 (2%) $M^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; 582 (3%); 570 (57%) $M^+ - \text{NC}(\text{CF}_3)_2$; 556 (9%) $M^+ - \text{N}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2$; 483 (13%) $M^+ - \text{N}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; 365 (38%) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NP}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_2$; 350 (100%) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NP}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_2 - \text{CH}_3$; und weiteren Bruchstücke. (Gef.: C, 33.60; H, 7.28; N, 11.79; F, 15.60; P, 8.40; Mol.-Gew. 746. $\text{C}_{21}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{F}_6\text{P}_2\text{Si}_6$ ber.: C, 34.34; H, 7.35; N, 11.44; F, 15.52; P, 8.43 %; Mol.-Gew. 734.5).

3. 2,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-1,3-dithia-2,4- $\lambda^5,3\lambda^3$ -diazadiphosphetidin (VI)

14 g (50 mMol) I werden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 2 g (62 mMol) S_8 in 30 ml CS_2 getropft, man rührt die Reaktionslösung 3 Stunden. Nach Einengen und Abkühlung der Reaktionslösung auf 0°C wird der ausgefallene farblose Festkörper abfiltriert und überschüssiges S_8 mit wenig CS_2 herausgewaschen. Der Festkörper wird aus CS_2 umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Ausb. 15 g (48 % bezogen auf eingesetztes Amino-iminophosphin) VI, farblose Nadeln Fp. $149-152^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$: $\delta(>\text{NSiCH}_3) -0.22$ ppm; $^4J(\text{HP})$ 0.28 Hz; $\delta(\text{N}(\text{SiCH}_3)_2) -0.37$ ppm; $^4J(\text{HP}) + ^6J(\text{HP}')$ 1.0 Hz; und -0.49 ppm; $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta -41.8$ ppm. IR (charakt. Absorptionen (cm^{-1})): 944 st, 930 Sch; $\nu_{\text{as}}(\text{PN-Ring})$, $\nu_{\text{as}}(\text{SiN})$. Massenspektrum (70 eV): m/e 620 (1%) M^+ ; 605 (10%) $M^+ - \text{CH}_3$; 588 (32%) $M^+ - \text{S}$; 573 (3%) $M^+ - \text{S}$, CH_3 ; 547 (8%) $M^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; 532 (100%) $M^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, CH_3 ; und weitere Bruchstücke. (Gef.: C, 33.46; H, 8.34; N, 9.56; P, 10.71; S, 10.01; Mol.-Gew. 636. $\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{Si}_6$ ber.: C, 34.83; H, 8.70; N, 9.03; P, 9.98; S, 10.33 %; Mol.-Gew. 620.8). VI wird auch bei der Reaktion von IV mit S_8 erhalten wobei IV gelöst in CS_2 mit einem Überschuss an S_8 3 Stunden unter Rückfluss gekocht wird. Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt wie oben.

4. $\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{N}_8\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Si}_6$ (VII).

Wird bei der Darstellung von V so verfahren, dass bei 0°C $(\text{CF}_3)_2\text{CN}_2$ vorgelegt und eine äquimolare Menge I gelöst in C_6H_{12} zugetropft wird, lässt sich in einer Ausbeute von 30% ein schwach gelber Festkörper isolieren (Aufarbeitung der Reaktionslösung wie bei V), der bereits in kristalliner Form nur kurze Zeit haltbar ist und in Lösung in unübersichtlicher Weise zerfällt. Massenspektrum (70 eV): m/e 912 (34%) M^+ ; 897 (22%) $M^+ - \text{CH}_3$; 893 (5%) $M^+ - \text{F}$; 839 (10%) $M^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; 766 (100%) und weitere Bruchstücke. (Gef.: C, 31.56; H, 5.94; N, 12.39; F, 25.30; P, 7.03. $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Si}_6$ ber.: C, 31.58; H, 5.92; N, 12.27; F, 24.98; P, 6.79 %; Mol.-Gew. 912.7).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 E. Niecke und O.J. Scherer, *Nachr. Chem. Techn.*, 23 (1975) 395.
- 2 M. Regitz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 259.
- 3 E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 355.
- 4 E. Niecke und W. Flick, *Z. Naturforsch.*, im Druck.