

Preliminary communication

ZUR KENNNTNIS NICHTMETALLISCHER IMINVERBINDUNGEN

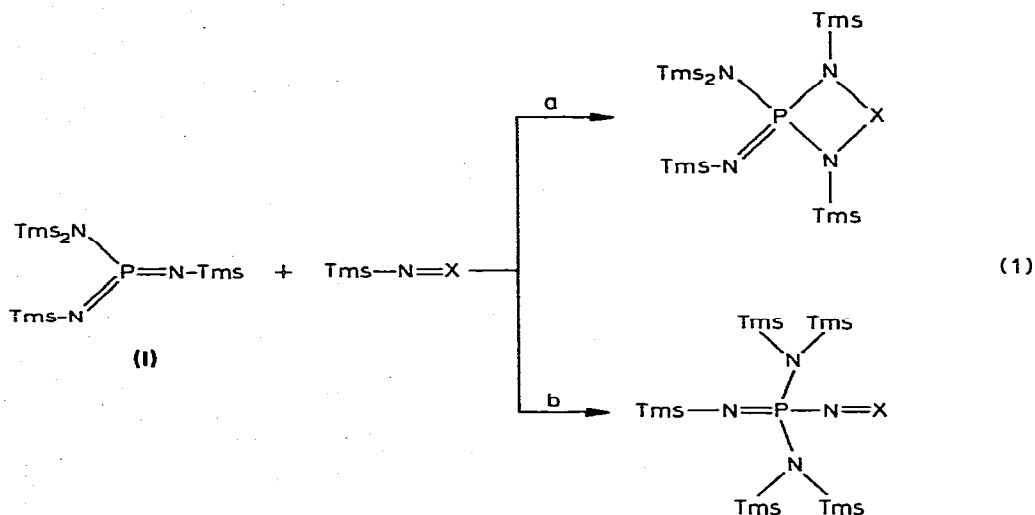
LXXIV*. STRUKTURISOMERE DURCH ADDITION VON AMINODIIMINOPHOSPHORAN AN CARBODIIMIDE

ROLF APPEL* und MECHTHILD HALSTENBERG

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

(Eingegangen den 4. Juni 1976)

In vorausgegangenen Mitteilungen haben wir beschrieben, dass die Umsetzung von Phosphazen- [1,2] und Thiazen-Verbindungen [3] mit dem Aminodiiminophosphoran(I) [4] unter Cycloaddition verläuft. Hierbei ist im Falle der *N*-silylierten Imide ausser der bisher angenommenen Bildung eines Vierring-Heterocyclus aber auch eine Addition unter Silylgruppenwanderung zum Trisaminophosphinimin denkbar (Gl. 1).

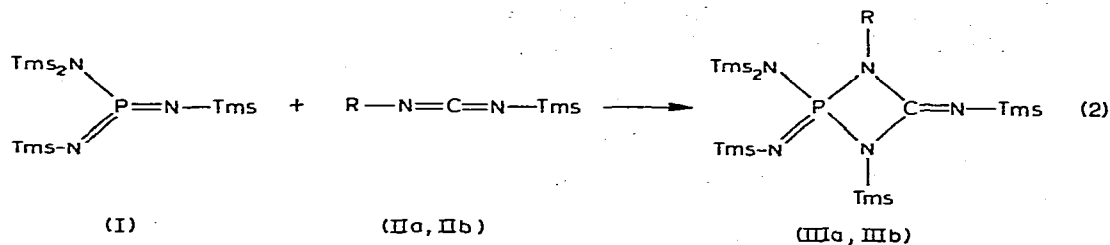


Tms = Si(CH₃)₃, X = SMe₂ [3], PR₃ [5]

*LXXIII. Mitteilung siehe Ref. 8.

Die Struktur der nach Gl. 1 entstehenden Isomeren ist durch NMR-spektroskopische Verfahren nicht leicht festzulegen. Eine durch spektroskopische Daten gesicherte Aussage über die Struktur sollte dagegen für das aus I und Carbodiimid gebildete Additionsprodukt möglich sein, da die gesicherte Lage der Carbodiimid- bzw. Ketimin-Bande in diesem Fall eine eindeutige Strukturfestlegung aufgrund IR-spektroskopischer Befunde erlaubt.

Bei der direkten Aufarbeitung einer Reaktionslösung aus I und silyliertem Carbodiimid (IIa, IIb) [6,7] wird das entsprechende Diazaphosphetidin (IIIa, IIIb) in reiner Form erhalten (Gl. 2).

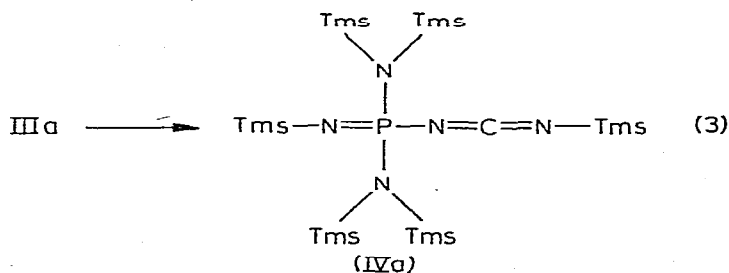


(IIa, IIIa, R = Si(CH₃)₃; IIb, IIIb, R = C(CH₃)₃)

Für die vorgeschlagene Struktur spricht neben einem Singulett in der Phosphoresonanz die starke Ketimin-Bande bei 1775 cm⁻¹ sowie das Fehlen der Carbodiimid-Bande.

Die Anzahl und Intensität der Silylsignale im ¹H-NMR-Spektrum von IIIb steht im Einklang mit einer Cycloaddition an der t-Butylimidgruppierung des unsymmetrischen Carbodiimids und schliesst gleichzeitig die alternative Reaktion an der silylierten Imidgruppe aus.

Wird die Reaktionslösung aus I und IIa nicht sofort aufgearbeitet, so tritt im Phosphorspektrum ein zweites Singulett auf, dessen Intensität langsam wächst, während gleichzeitig das Signal von IIIa verschwindet. Nunmehr lässt sich eine Substanz isolieren, die nach der Elementaranalyse eine mit IIIa identische Zusammensetzung hat, jedoch im IR-Spektrum die typische Carbodiimid-Bande aufweist. Diese Befunde können nur so gedeutet werden, dass der labile Vierring sich zum acyclischen Carbodiimidophosphinimin IVa umwandelt (Gl. 3).



Die treibende Kraft dieser silatropen Umlagerung scheint die Ausbildung einer thermodynamisch bevorzugten Tris(amino)phosphinimin-Struktur zu sein.

Im Gegensatz zu IIIa zeigt IIIb unter diesen Bedingungen keine Isomerisierung, was auf die stabilisierende Wirkung der t-Butylgruppe zurückzuführen sein dürfte.

Experimentelles

1. *1,3-Bis(trimethylsilyl)-2-bis(trimethylsilyl)amino-2,4-bis(trimethylsilylimino)-1,3,2-λ⁵-diazaphosphetidin (IIIa)*. Zu einer Lösung von 3.66 g (10.0 mmol) I in 5 ml Dichlormethan werden bei 0°C unter Rühren 1.86 g (10.0 mmol) IIa gegeben. Nach 30 min versetzt man mit 20 ml Acetonitril, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und wäscht noch zweimal mit je 5 ml Acetonitril nach. Ausbeute: 4.42 g (80%) IIIa, farblose Nadeln vom Schmp. 73°C (Zers.).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, TMS int., versuchsweise Zuordnung): δ -0.15 ppm (s, Tms-NC); δ -0.25 ppm (m, Tms-Ring); δ -0.28 ppm (s, Tms-NP). ³¹P-NMR (CH₂Cl₂, 85% H₃PO₄ ext., protonenrauschentkoppelt): δ + 9.8 ppm (s). IR (KBr): 1775 cm⁻¹ ν(C=N); 1315 cm⁻¹ ν(P=N); 1245 cm⁻¹ ν(Si-CH₃); 830 cm⁻¹ ν(Si-CH₃).

Gef.: C, 41.08; H, 10.09; N, 12.88; P, 6.00; Mol.-Masse 541. C₁₉H₅₄N₅PSi₆ ber.: C, 41.33; H, 9.86; N, 12.68; P, 5.61; Si, 30.52%; Mol.-Masse 552.2.

2. *1-t-Butyl-2-bis(trimethylsilyl)amino-2,4-bis(trimethylsilylimino)-3-trimethylsilyl-1,3,2-λ⁵-diazaphosphetidin (IIIb)*. Zu einer Lösung von 3.66 g (10.0 mmol) I in 10 ml Dichlormethan werden 1.70 g (10.0 mmol) IIb gegeben. Man rührt 2 h nach und versetzt mit 6 ml Acetonitril, wobei farblose Kristalle entstehen, die aus Dichlormethan/Acetonitril umgefällt werden. Ausbeute: 4.82 g (90%) IIIb, farblose Nadeln von Schmp. 103°C.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, Tms int.): δ -0.15 ppm (s, Tms-NC); δ -0.22 ppm (s, Tms₂N); δ -0.28 ppm (s, Tms-Ring); δ -0.38 ppm (s, Tms-NP); δ -1.40 ppm (s, t-Butyl). ³¹P-NMR (CH₂Cl₂, 85% H₃PO₄ ext., protonenrauschentkoppelt): δ + 7.9 ppm (s). IR (KBr): 1775 cm⁻¹ ν(C=N); 1315 cm⁻¹ ν(P=N); 1245 cm⁻¹ ν(SiCH₃); 830 cm⁻¹ ν(SiCH₃).

Gef.: C, 45.12; H, 10.30; N, 13.01; P, 6.26; Mol.-Masse 529.0. C₂₀H₅₄N₅PSi₅ ber.: C, 44.81; H, 10.15; N, 13.06; P, 5.78; Si, 26.20%; Mol.-Masse 536.1.

3. *Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-trimethylsilylcarbodiimido-trimethylsilyliminophosphoran (IVa)*. Eine Lösung von 3.66 g (10.0 mmol) I und 1.86 g (10.0 mmol) IIa in 10 ml Dichlormethan wird 7 d bei RT gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Acetonitril bilden sich farblose Kristalle, die aus Dichlormethan/Acetonitril umgefällt werden. Ausbeute: 3.86 g (70%) IVa, würfelige Kristalle von Schmp. 93°C.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, TMS int., versuchsw. Zuordnung): δ -0.25 ppm (s, Tms-NC); δ -0.28 (Die restlichen strukturell unterschiedlichen Silylgruppen kollabieren zu einem verbreiterten Singulett). ³¹P-NMR (CH₂Cl₂, 85% H₃PO₄ ext., protonenrauschentkoppelt): δ + 11.8 ppm (s). IR (KBr): 2190 cm⁻¹ ν(N=C=N); 1310 cm⁻¹ ν(P=N); 1250 cm⁻¹ ν(SiCH₃); 840 cm⁻¹ ν(SiCH₃).

Gef.: C, 41.20; H, 9.89; N, 12.41; P, 6.00; Mol.-Masse 532.0) C₁₉H₅₄N₅PSi₆ ber.: C, 41.33; H, 9.86; N, 12.68; P, 5.61; Si, 30.52%; Mol.-Masse 552.2.

Literatur

- 1 R. Appel und M. Halstenberg, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 810.
- 2 R. Appel und M. Halstenberg, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) C25.

- 3 R. Appel und M. Halstenberg, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 811.
- 4 Übersichtsartikel: E. Niecke und O.J. Scherer, *Nachr. Chem. Techn.*, **23** (1975) 395.
- 5 R. Appel und M. Halstenberg, in Vorbereitung.
- 6 I. Ruppert, V. Bastian und R. Appel, *Chem. Ber.*, **108** (1975) 2329.
- 7 R. Appel, V. Bastian und I. Ruppert, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- 8 R. Appel, R. Milker und I. Ruppert, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.