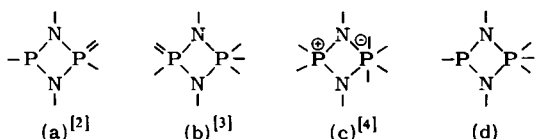


- [3] E. A. Barnsley, J. Gen. Microbiol. 88, 193 (1975).
 [4] UV-, IR-, CD- und ^1H -NMR-Spektren sind mit der angegebenen Struktur im Einklang.
 [5] D. T. Gibson, Crit. Rev. Microbiol. 1971, 199.

Isolierung eines Diaza- λ^3, λ^5 - und eines thermodynamisch instabilen Diaza- λ^5, λ^5 -diphosphetids

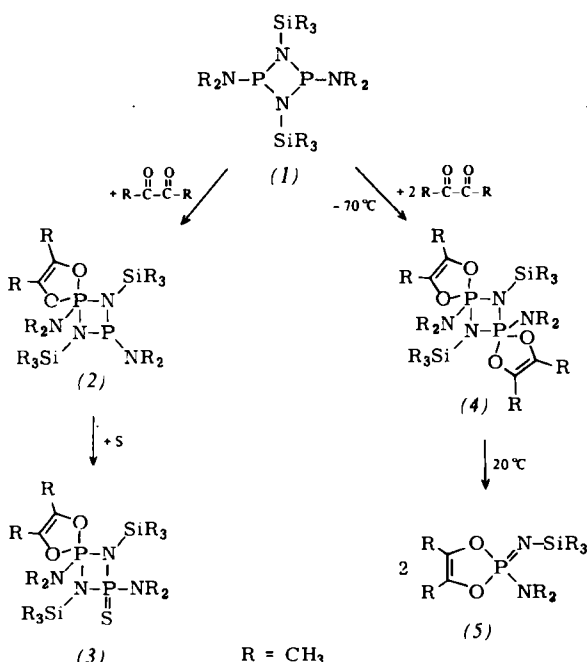
Von Werner Zeiß^[*]

Die Chemie der Diazadiphosphetidine^[1] wurde in jüngster Zeit durch Verbindungen vom Typ (a)–(c) bereichert, bei denen die beiden Phosphoratome unterschiedliche Oxidations- und/oder Koordinationszahlen besitzen.



Die partielle Oxidation des kürzlich von uns dargestellten Diaza- λ^3, λ^3 -diphosphetids (1)^[5] mit Biacetyl ergibt eine Verbindung vom Typ (d), nämlich das Diaza- λ^3, λ^5 -diphosphetidin (2). Erwartungsgemäß ist P^{III} in (2) noch leicht oxidierbar: Mit Schwefel entsteht quantitativ (3), ein weiteres Diaza-diphosphetidin vom Typ (b) (Tabelle 1).

Mit überschüssigem Biacetyl reagiert (1) glatt zu dem bei tiefer Temperatur isolierbaren Diaza- λ^5, λ^5 -diphosphetidin



(4), das in Lösung bei Raumtemperatur in einem Tag quantitativ zum monomeren Phosphazen (5) zerfällt. (5) ist im Gegensatz zum kristallinen (4) eine farblose Flüssigkeit, die bei -27°C kristallisiert. Auch kristallines (5) dimerisiert nicht zu (4) (Tabelle 1).

Die thermodynamische Instabilität von (4) bezüglich seines Monomers (5) entspricht der Erwartung, da sperrige Gruppen am Stickstoff^[6], noch dazu im Verein mit elektronenliefernden Gruppen am Phosphor, in allen bekannten Fällen die Dimerisierung eines Phosphazens verhindern. Unter den genannten milden Bedingungen läuft die Reaktionsfolge (1) \rightarrow (4) \rightarrow (5) jedoch offensichtlich unter kinetischer Kontrolle ab, so daß (4) isoliert werden kann.

2,4-Bis(dimethylamino)-6,7-dimethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-5,8-dioxa-1,3-diaza-2 λ^3 ,4 λ^5 -diphosphaspiro[3.4]oct-6-en (2)

1.9 g (5.85 mmol) (1) werden in 5 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 gelöst und unter Rühren auf -70°C gekühlt. Man setzt 0.5 g (5.82 mmol) Biacetyl zu und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum kristallisiert (2) aus wenig Acetonitril: 1.3 g (54 %) farblose Kristalle, $\text{Fp} = 52^\circ\text{C}$ (im geschlossenen Rohr).

5,7-Bis(dimethylamino)-2,3,9,10-tetramethyl-6,12-bis(trimethylsilyl)-1,4,8,11-tetraoxa-6,12-diaza-5 λ^5 ,7 λ^5 -diphosphadisp[4.1.4.1]dodeca-2,9-dien (4)

4.75 g (14.7 mmol) (1) werden in 10 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 auf -75°C gekühlt, mit 2.7 g (31.4 mmol) Biacetyl versetzt und gerührt. Nach kurzer Zeit kommt es zur Kristallisation. Man läßt auf etwa -30°C erwärmen, wobei sich alles löst, überschichtet mit 30 ml trockenem Acetonitril und läßt 24 h bei -20°C stehen. Die gebildeten farblosen Kristalle, die bei -20°C längere Zeit haltbar sind, werden unter Feuchtheitsausschluß abgefrittet und bei Raumtemperatur/0.1 Torr getrocknet: 3.2 g (44 %) (4), $\text{Fp} = 76\text{--}78^\circ\text{C}$ (im geschlossenen Rohr) (Zers.).

Eingegangen am 3. Mai 1976,
 in gekürzter Form am 14. Juni 1976 [Z 492]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 59992-09-5 / (2): 59992-10-8 / (3): 59992-11-9 / (4): 60004-39-9 / (5): 59992-12-0 / $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$: 431-03-8.

- [1] Zusammenfassung: A. F. Grapov, N. N. Melnikov u. L. V. Razvodovskaya, Russ. Chem. Rev. 39, 20 (1970).
 [2] R. Keat et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1414; E. Niecke u. O. J. Scherer, Nachr. Chem. Tech. 23, 395 (1975); R. Appel u. M. Halstenberg, J. Organomet. Chem. 99, C25 (1975); E. Niecke u. W. Bitter, Chem. Ber. 109, 415 (1976); E. Niecke u. W. Flick, J. Organomet. Chem. 104, C23 (1976).
 [3] R. Appel u. M. Halstenberg, Angew. Chem. 87, 810 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 768 (1975).
 [4] R. Schmutzler et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 2153.

Tabelle 1. Eigenschaften der Verbindungen (1)–(5). NMR [a]: (1)–(3) in CH_2Cl_2 , (4) und (5) in CDCl_3 .

Verb.	Fp [$^\circ\text{C}$]	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] P^{III} P^{V}	J_{PP} [Hz]	SiCH ₃	NCH ₃ (P^{III})	$\delta^1\text{H}$ [ppm] NCH ₃ (P^{V})	CH ₃ (Ring)	PNSiCH	J_{PH} [Hz] $\text{P}^{\text{III}}\text{NCH}$ $\text{P}^{\text{V}}\text{NCH}$
(1)	30	–107.6		0.075 (t)	2.72 [e]			0.5	8.4 [g]
(2)	52	–84.3	+40.6 [b]	15	0.100 (d)	2.59 (d)	2.81 (d)	0.8	7.8 10.8
(3)	93–94	+51.8 [b]	[d]	0.216 (s)			2.80 (d) [f]	[d]	11.9
		–51.7 [c]					2.83 (d) [f]		11.7
(4)	76–78 (Zers.)	+53.1 [b]		0.090 (s)			2.73 [e]	1.78 (s)	10.9 [g]
(5)	–27	–15.9 [c]		0.038 (s)			2.67 (d)	1.87 (s)	11.2

[a] Verschiebungen gegen H_3PO_4 extern bzw. TMS intern als Standard; $\delta^{31}\text{P}$ nach höherem Feld, $\delta^1\text{H}$ nach tieferem Feld positiv angegeben. [b] Koordinationszahl 5. [c] Koordinationszahl 4. [d] Nicht beobachtet. [e] $[\text{X}_6\text{A}]_2$ -Spinsystem. [f] Zuordnung willkürlich. [g] $J = J_{\text{PNCH}} + J_{\text{PNCH}}$.

[*] Dr. W. Zeiß
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Meiserstraße 1–3, 8000 München 2

[5] W. Zeiß u. Ch. Feldt, unveröffentlicht.

[6] V. Gutmann, Ch. Kemenater u. K. Utvary, Monatsh. Chem. 96, 836 (1965).