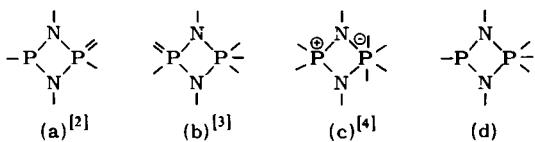


- [3] E. A. Barnsley, J. Gen. Microbiol. 88, 193 (1975).
[4] UV-, IR-, CD- und ^1H -NMR-Spektren sind mit der angegebenen Struktur im Einklang.
[5] D. T. Gibson, Crit. Rev. Microbiol. 1971, 199.

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

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 -diphosphetidins (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

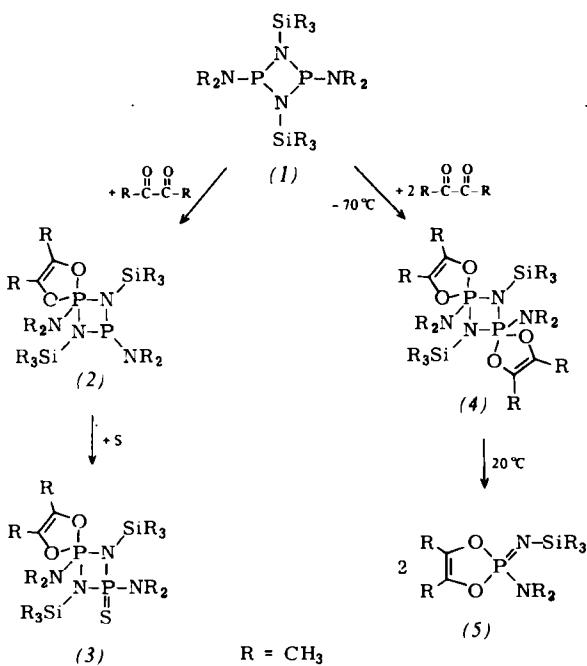


Tabelle 1. Eigenschaften der Verbindungen (1)–(5). NMR [a]: (1)–(3) in CH_2Cl_2 , (4) und (5) in CDCl_3 .

Verb.	Fp [°C]	P^{III}	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm] P^{V}	J_{PP} [Hz]	SiCH_3	$\delta^1\text{H}$ [ppm] $\text{NCH}_3(\text{P}^{\text{III}})$	$\text{NCH}_3(\text{P}^{\text{V}})$	$\text{CH}_3(\text{Ring})$	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)	1.76 (s)	0.8	7.8	10.8
(3)	93–94		+51.8 [b]	[d]	0.216 (s)		2.80 (d) [f]	1.80 (s)	[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)	[d]		10.9 [g]
(5)	–27		–15.9 [c]		0.038 (s)		2.67 (d)	1.87 (s)	[d]		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] $J = J_{\text{PNCH}} + J_{\text{PNPC}}$.

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

(4), das in Lösung bei Raumtemperatur in einem Tag quantitativ zum monomeren Phosphazenen (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) → (4) → (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 $\lambda^3,4\lambda^5$ -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 $\lambda^3,7\lambda^5$ -diphosphadi-spiro[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 Feuchtigkeitsausschluß 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.