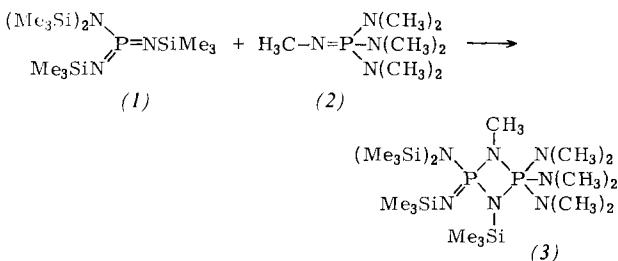


- [5] D. Marquarding, P. Seidel, unveröffentlichtes Ergebnis.  
[6] R. Urban, D. Marquarding, P. Seidel, A. Weinelt, I. Ugi, Chem. Ber., im Druck; siehe auch R. Urban, Dissertation, Technische Universität München 1975.  
[7] G. Skorna, I. Ugi, Tetrahedron Lett., im Druck.  
[8] D. Arlt, H. Hagemann, P. Hoffmann, I. Ugi, DAS 1668100 (1968), Farbenfabriken Bayer.

## Ein Diazadiphosphetidin mit ringstabilisiertem „Pentaamidophosphor“<sup>[1]</sup>

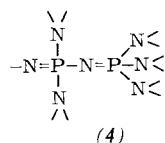
Von Rolf Appel und Mechthild Halstenberg<sup>[\*]</sup>

Die Cycloaddition des Aminobis(imino)phosphorans (1)<sup>[2]</sup> an Methyliminotriphenylphosphoran<sup>[3]</sup> lässt sich auf viele andere alkyl- und silylsubstituierte Iminophosphorane übertragen<sup>[4]</sup>. Besonders interessant ist die Reaktion von (1) mit Tris(dimethylamino)methyliminophosphoran (2). Im Phosphanimid (2) liegt ein Phosphoratom vor, das schon an vier Stickstoffatome gebunden ist. Es erhöht bei der Addition von (1) seine Koordinationszahl und ist nunmehr von fünf Stickstoffliganden umgeben.



Eine Phosphorverbindung mit einer  $\text{PN}_5$ -Einheit ist unseres Wissens bisher nur in Form des Azids  $\text{P}(\text{N}_3)_5$  dargestellt, aber verständlicherweise nicht isoliert worden<sup>[5]</sup>. Das Diazadiphosphetidin (3) hingegen lässt sich trotz seiner geringen Beständigkeit in guter Ausbeute isolieren.

Zusammensetzung und Molekülgöße von (3) sind durch Elementaranalyse und Massenbestimmung gesichert. Der Strukturvorschlag ist mit den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR- sowie IR-spektroskopischen Befunden in Einklang. Die chemische Verschiebung des fünffach koordinierten Phosphoratoms in (3), die mit  $-38.3$  ppm nicht in dem bei vielen pentavalenten Phosphorverbindungen beobachteten Hochfeldbereich liegt, könnte zunächst als Hinweis auf eine lineare, durch Silylgruppenwanderung entstandene Struktur (4) gedeutet werden.



Gegen diese Alternative spricht jedoch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (3), in dem die Dimethylaminoprotonen als Dublett erscheinen, eine  $N$ -Methylgruppe aber als Doppelddublett; eine solche annähernd gleich starke Kopplung mit beiden Phosphoratomen ist für das lineare Isomer (4) nicht zu erwarten, während sie sich gut mit der cyclischen Struktur (3) vereinbaren lässt<sup>[6]</sup>. Die Isolierung des  $\text{PN}_5$ -Derivats wird in diesem Fall wahrscheinlich durch die hohe Bildungstendenz der Diazadiphosphetidine ermöglicht.

### Tris(dimethylamino)methyliminophosphoran (2)<sup>[6]</sup>:

Innerhalb von 2 h werden unter Röhren bei Raumtemperatur 71.1 g (300 mmol) Hexachlorethan in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zur

[\*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. M. Halstenberg  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

Lösung von 48.9 g (300 mmol) Tris(dimethylamino)phosphan in 250 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Man lässt 2 h nachröhren und tropft in gleicher Weise 23.3 g (750 mmol) Methylamin in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu. Nachröhren, Abfiltrieren vom ausgefallenen Methylamin-hydrochlorid und Abziehen des Lösungsmittels ergibt ein Öl, das bei Raumtemperatur innerhalb 1 d kristallisiert. Das Rohprodukt wird unter Feuchtigkeitsausschluß mit 500 ml Ether digeriert und nach Filtration im Vakuum von Lösungsmittelpuren befreit. Die spektroskopisch reine<sup>[7]</sup> Festsubstanz, 69.0 g (300 mmol = 100 %), gibt man bei  $-40^\circ\text{C}$  portionsweise zu einer Suspension von Natriumamid in flüssigem Ammoniak, hergestellt aus 6.9 g (300 mmol) Natrium. Nach 1 h Röhren lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und das  $\text{NH}_3$  vollständig verdampfen. Der Rückstand wird in 250 ml Ether aufgenommen. Abfiltrieren vom ungelösten Natriumchlorid, Einengen des Filtrates und Vakuumdestillation unter Feuchtigkeitsausschluß ergibt 41.5 g (72 %) (2),  $K_p = 55^\circ\text{C}/0.3$  Torr.

*1-Methyl-2-bis(trimethylsilyl)amino-2-trimethylsilylimino-3-trimethylsilyl-4-tris(dimethylamino)-1,3,2*i*,4*j*<sup>5</sup>-diazadiphosphetidin (3):*

Zu 3.66 g (10 mmol) (1)<sup>[2]</sup> in 15 ml *n*-Pantan tropft man unter Röhren bei Raumtemperatur 1.92 g (10 mmol) (2). Nach 3 h wird das ausgefallene (3) abfiltriert und kurz im Vakuum getrocknet. Ausbeute 4.52 g (81 %) (3),  $F_p = 72^\circ\text{C}$  (Zers.).<sup>[8]</sup>

Eingegangen am 27. Januar 1977 [Z 660]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52111-28-1 / (2): 49778-04-3 / (3): 61752-01-0 /  
Tris(dimethylamino)phosphan: 1608-26-0 / Methylamin: 74-89-5

- [1] 80. Mitteilung zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen. – 79. Mitteilung: R. Appel, J. R. Lundein, Chem. Ber., im Druck.
- [2] E. Niecke, W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 134 (1974); O. J. Scherer, N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974).
- [3] R. Appel, M. Halstenberg, Angew. Chem. 87, 810 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 768 (1975).
- [4] R. Appel, M. Halstenberg, unveröffentlicht.
- [5] W. Buden, A. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. 415, 263 (1975).
- [6] P. Haasemann, J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. 408, 293 (1974); H. Goldwhite, P. Gysegem, S. Schow, C. Swyke, J. Chem. Soc. Dalton 1974, 16. Um die in der Literatur beschriebene Umsetzung des Tris(dimethylamino)phosphans mit Methylazid zu umgehen, haben wir (2) durch Deprotonierung des entsprechenden Aminophosphoniumchlorids mit Natriumamid dargestellt.
- [7]  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -39.8$  ppm.
- [8]  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = +5.4$  (d, tetrakoord. P),  $-38.3$  ppm (d, pentakoord. P);  $^{2}\text{J}_{\text{PNP}} = 8$  Hz.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.4$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $-2.3$  (d,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ );  $^{3}\text{J}_{\text{PNCH}} = 10$  Hz,  $-2.7$  ppm (dd,  $\text{NCH}_3$ ;  $^{3}\text{J}_{\text{PNCH}} = 9$  Hz,  $^{3}\text{J}_{\text{PNCH}} = 11$  Hz).
- [9] Auch spektroskopische Untersuchungen der im Ring  $^{15}\text{N}$ -markierten Substanz beweisen aufgrund der NMR-Kopplungsmuster den  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Heterocyclohex (3). R. Appel, F. Knoll, M. Halstenberg, noch unveröffentlicht.

## Diastereomere mit unterschiedlichen Bindungslängen: Strukturanalyse der diastereomeren Formen von $\mu$ -(1,2-Dichlor-1,2-diphenylphosphan)-bis(pentacarbo-nylychrom)<sup>[\*\*]</sup>

Von Gottfried Huttner, Peter Friedrich, Heinrich Willenberg und Hans-Dieter Müller<sup>[\*]</sup>

Die Abstände zwischen zwei kovalent aneinander gebundenen Phosphoratomen streuen – unabhängig von der Art der

[\*] Doz. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. P. Friedrich, Dipl.-Chem. H. Willenberg, Dr. H.-D. Müller  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.