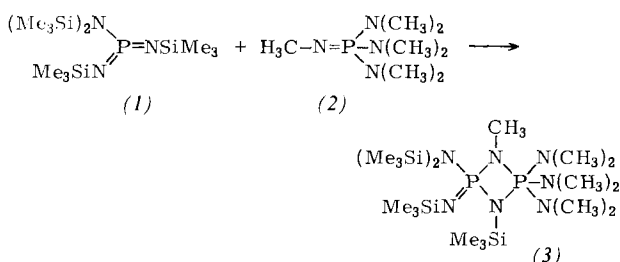


- [5] D. Marquarding, P. Seidel, unveröffentlichtes Ergebnis.
 [6] R. Urban, D. Marquarding, P. Seidel, A. Weinelt, I. Ugi, Chem. Ber., im Druck; siehe auch R. Urban, Dissertation, Technische Universität München 1975.
 [7] G. Skorna, I. Ugi, Tetrahedron Lett., im Druck.
 [8] D. Arlt, H. Hagemann, P. Hoffmann, I. Ugi, DAS 1668 100 (1968), Farbenfabriken Bayer.

Ein Diazadiphosphetidin mit ringstabilisiertem „Pentaamidophosphor“^[1]

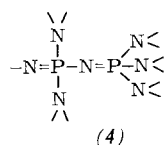
Von Rolf Appel und Mechthild Halstenberg^[*]

Die Cycloaddition des Aminobis(imino)phosphorans (1)^[2] an Methyliminotriphenylphosphoran^[3] läßt sich auf viele andere alkyl- und silylsubstituierte Iminophosphorane übertragen^[4]. 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 PN₅-Einheit ist unseres Wissens bisher nur in Form des Azids P(N₃)₅ dargestellt, aber verständlicherweise nicht isoliert worden^[5]. Das Diazadiphosphetidin (3) hingegen läßt sich trotz seiner geringen Beständigkeit in guter Ausbeute isolieren.

Zusammensetzung und Molekülgröße von (3) sind durch Elementaranalyse und Massenbestimmung gesichert. Der Strukturvorschlag ist mit den ¹H-, ¹³C- und ³¹P-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 ¹H-NMR-Spektrum von (3), in dem die Dimethylaminoprotonen als Dublett erscheinen, eine N-Methylgruppe aber als Doppeldublett; 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^[9]. Die Isolierung des PN₅-Derivats wird in diesem Fall wahrscheinlich durch die hohe Bildungstendenz der Diazadiphosphetidine ermöglicht.

Tris(dimethylamino)methyliminophosphoran (2)^[6]:

Innerhalb von 2 h werden unter Rühren bei Raumtemperatur 71.1 g (300 mmol) Hexachlorethan in 200 ml CH₂Cl₂ 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 CH₂Cl₂ getropft. Man läßt 2 h nachrühren und tropft in gleicher Weise 23.3 g (750 mmol) Methylamin in 100 ml CH₂Cl₂ zu. Nachrühren, 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 Lösungsmittelsuren befreit. Die spektroskopisch reine^[7] Festsubstanz, 69.0 g (300 mmol = 100 %), gibt man bei -40°C portionsweise zu einer Suspension von Natriumamid in flüssigem Ammoniak, hergestellt aus 6.9 g (300 mmol) Natrium. Nach 1 h Rühren läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und das NH₃ 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°C/0.3 Torr.

1-Methyl-2-bis(trimethylsilyl)amino-2-trimethylsilylimino-3-trimethylsilyl-4-tris(dimethylamino)-1,3,2,4,5-diazadiphosphetidin (3):

Zu 3.66 g (10 mmol) (1)^[2] in 15 ml *n*-Pentan tropft man unter Rühren 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°C (Zers.)^[8].

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. Lundehn, 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. Buder, 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] ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = -39.8 ppm.
 [8] ³¹P-NMR (C₆H₆): δ = +5.4 (d, tetrakoord. P), -38.3 ppm (d, pentakoord. P); ²J_{PNP} = 8 Hz. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -0.4 (s, Si(CH₃)₃), -2.3 (d, N(CH₃)₂); ³J_{PNCH} = 10 Hz), -2.7 ppm (dd, NCH₃); ³J_{PNCH} = 9 Hz, ³J_{PNCH} = 11 Hz).
 [9] Auch spektroskopische Untersuchungen der im Ring ¹⁵N-markierten Substanz beweisen aufgrund der NMR-Kopplungsmuster den P₂N₂-Heterocyclus (3). R. Appel, F. Knoll, M. Halstenberg, noch unveröffentlicht.

Diastereomere mit unterschiedlichen Bindungslängen: Strukturanalyse der diastereomeren Formen von μ-(1,2-Dichlor-1,2-diphenyldiphosphan)-bis(pentacarbonylnickel)^[**]

Von Gottfried Huttner, Peter Friedrich, Heinrich Willenberg und Hans-Dieter Müller^[*]

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.